

PCT

特許

力条約に基づいて公開された 際出願

世界知的所有権機関  
国際事務局

WO00/19789

(51) 国際特許分類7  
H05K 3/46, 3/24

A1

(11) 国際公開番号

(43) 国際公開日

2000年4月6日(06.04.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP99/05266

(22) 国際出願日

1999年9月28日(28.09.99)

(30) 優先権データ

特願平10/272799	1998年9月28日(28.09.98)
特願平10/276010	1998年9月29日(29.09.98)
特願平10/276011	1998年9月29日(29.09.98)
特願平10/290450	1998年10月13日(13.10.98)
特願平10/310445	1998年10月30日(30.10.98)
特願平10/351572	1998年12月10日(10.12.98)
特願平10/354733	1998年12月14日(14.12.98)
特願平10/372274	1998年12月28日(28.12.98)
特願平11/106184	1999年4月14日(14.04.99)
特願平11/187418	1999年7月1日(01.07.99)

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)  
イビデン株式会社(IBIDEN CO., LTD.)(JP/JP)  
〒503-0917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu, (JP)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ)

袁 本鎮(EN, Honchin)(JP/JP)  
林 正幸(HAYASHI, Masayuki)(JP/JP)  
王 東冬(WANG, Dongdong)(NZ/JP)  
島田憲一(SHIMADA, Kenichi)(JP/JP)  
浅井元雄(ASAI, Motoo)(JP/JP)  
関根浩司(SEKINE, Koji)(JP/JP)  
中井 通(NAKAI, Tohru)(JP/JP)  
市川慎一郎(ICHIKAWA, Shinichiro)(JP/JP)  
豊田幸彦(TOYODA, Yukihiro)(JP/JP)  
〒501-0695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1  
イビデン株式会社内 Gifu, (JP)

(74) 代理人

安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.)  
〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号  
リクルート新大阪ビル4F Osaka, (JP)

(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

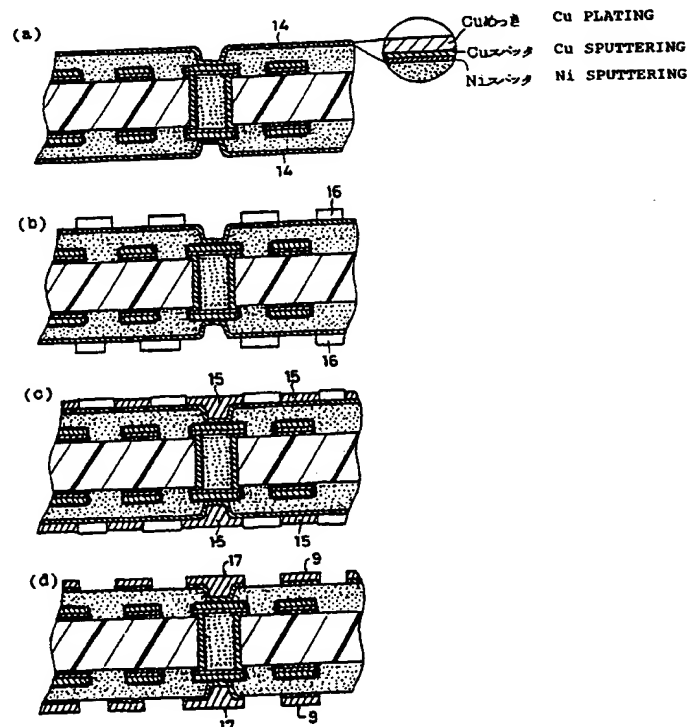
添付公開書類  
国際調査報告書

(54)Title: PRINTED WIRING BOARD AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 プリント配線板およびその製造方法

#### (57) Abstract

A multilayer printed wiring board excellent in fracture toughness, dielectric constant, adhesion, and machinability. The printed wiring board comprising a base sheet, an insulating resin layer provided on the base sheet, and a conductor circuit provided on the insulating resin layer is characterized in that the insulating resin layer is made of a polyolefin resin.



(57)要約

本発明の目的は、破壊靱性、誘電率、密着性、加工性などに優れた多層プリント配線板を提供することにある。

本発明は、基板上に絶縁樹脂層が設けられ、その絶縁樹脂層上に導体回路が形成されたプリント配線板において、前記絶縁樹脂層は、ポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とするプリント配線板である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	CE	ケニア	LU	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ギニア	MC	モナコ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	CN	ギニア・ビサウ	MD	モルドヴァ	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	US	米国
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー		
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明細書

## プリント配線板およびその製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、プリント配線板、および、該プリント配線板の製造方法等に関する。

## 背景技術

- 10 信号の高周波数化に伴って、パッケージ基板の材料は、低誘電率、低誘電正接であることが求められるようになってきている。そのためパッケージ基板の材料は、セラミックから樹脂へとその主流が移りつつある。

さらに、最近は、配線の高密度化が求められているため、配線が多層化されたビルドアップ多層配線基板といわれるプリント配線板が主流となりつつある。

- 15 いわゆる多層ビルドアップ配線基板と呼ばれる多層プリント配線板は、セミアディティブ法等により製造されており、コアと呼ばれる0.6～1.5mm程度のガラスクロス等で補強された樹脂基板の上に、銅等による導体回路と層間樹脂絶縁層とを交互に積層することにより作製される。この多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層を介した導体回路間の接続は、バイアホールにより行われている。

- 20 従来、ビルドアップ多層プリント配線板は、例えば、特開平9-130050号公報、特公平4-55555号公報、特開平7-235743号公報等に掲示された方法により製造されている。

- 25 具体的には、まず、銅箔が貼り付けられた銅張積層板に貫通孔を形成し、続いて無電解銅めっき処理を施すことによりスルーホールを形成する。続いて、基板の表面を導体パターン状にエッチング処理して導体回路を形成し、この導体回路の表面に無電解めっきやエッチング等により粗化面を形成し、その粗化面を有する導体回路上にエポキシ樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、これらの混合物等からなる層間樹脂絶縁層を形成した後、露光、現像処理を行うか、レーザ処理によりバイアホール用開口を形成し、その後、UV硬化、本硬化を経て層間樹脂絶縁層を形成する。

さらに、層間樹脂絶縁層に粗化形成処理を施した後、形成された粗化面に薄い

無電解めっき膜を形成し、この無電解めっき膜上にめっきレジストを形成した後、電解めっきにより厚付けを行い、めっきレジスト剥離後にエッチングを行って、下層の導体回路とビアホールにより接続された導体回路を形成する。

- これを繰り返した後、最外層として導体回路を保護するためのソルダーレジスト層を形成し、ソルダーレジスト層に開口を形成し、開口部分の導体層にめっき等を施してパッドとした後、半田バンプを形成することにより、ビルドアップ多層プリント配線板を製造する。

- このように従来の製造方法においては、導体回路との密着性を確保するために、層間樹脂絶縁層および導体回路の表面に粗化形成処理を施しており、そのため、高周波数の信号を伝搬させると、表皮効果により、信号が粗化された導体回路の表面部分のみを伝搬し、その表面の凹凸に起因して信号伝搬のノイズが生じてしまう場合がある。

- また、通常、層間樹脂絶縁層に用いられるエポキシアクリレートは破壊靱性が低く、かかる樹脂を用いた配線板では、ヒートサイクルにより導体回路と樹脂絶縁層との境界部でクラックが発生しやすい傾向にある。

- さらに、このようにして製造した多層プリント配線板では、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の混合物を層間樹脂絶縁層に使用しているため誘電率がGHz領域において、3.5以上と高く、そのため、GHz帯域の高周波数信号を用いたLSIチップ等を搭載すると、層間樹脂絶縁層が高誘電率であることに起因する信号遅延や信号エラーが発生する場合がある。

また、層間樹脂絶縁層にフッ素樹脂を用いた多層プリント配線板では、該フッ素樹脂が、低誘電率、低吸湿性であり、破壊靱性にも優れるものの、層間樹脂絶縁層を設ける際のプレス工程において、350℃近い温度に加熱する必要があり、そのため、このような加熱環境に晒される配線板は、劣化しやすい。

- また、特開平6-283860号公報に開示された多層プリント配線板を製造する方法においては、まず、基板上に形成された内層導体回路表面に無電解めっきによりCu-Ni-Pからなる針状合金の粗化層を設け、ついで、この粗化層の上に層間樹脂絶縁層を形成した後、この層間樹脂絶縁層にビアホール形成用の開孔を設ける。その後、この基板にめっき処理を施し、開孔に導体を充填する



とともに、層間樹脂絶縁層上に外層導体回路を形成する。さらに、このような導体回路の形成と層間樹脂絶縁層の形成とを繰り返すことにより多層化が図られる。

このような特開平 6-283860 号公報に開示された方法によれば、多層ビルドアップ配線基板では、導体回路上に形成された Cu-Ni-P からなる針状合金により、該導体回路とその上に形成される層間樹脂絶縁層との密着性を確保  
5 することができる。

しかしながら、通常、配線板の製造においては、基板を酸で洗浄したり、バイアホール用の開孔を設けた層間樹脂絶縁層の表面をクロム酸等で処理しており、この際、導体回路上に Cu-Ni-P からなる針状合金の粗化層が形成されてい  
10 ると、導体回路を構成する銅との間に局部電池反応が生じ、導体回路が溶解することがある。

このような導体回路の溶解を防止するために、特開平 9-130050 号公報に開示された方法では、Cu-Ni-P からなる針状合金の粗化層を Sn 等の金属で被覆することにより、局部電池反応を抑制する技術が開示されている。

15 しかしながら、製品レベルの多層プリント配線板では、導体回路に粗密があるため、Sn 層により Cu-Ni-P からなる針状合金の粗化層を完全に被覆するのは難しく、そのため導体回路の溶解を完全を防止することは困難である。また、導体回路に Cu-Ni-P からなる針状合金のめっき処理を施す際に、めっき浴の使用回数が多くなり、めっき浴が劣化してくると、導体回路表面にめっき被膜  
20 が形成されにくくなるという現象が発生するという問題もある。

また、既に上述したように、導体回路に粗化形成処理を施した場合には、粗化された導体回路の表面部分のみを信号が伝搬し、その表面の凹凸に起因して信号伝搬の遅延が生じてしまう場合があった。この問題は、セラミック基板に比べて低誘電率および低誘電正接を持つ樹脂基板を使用する場合に、特に顕著であった。

25 さらに、樹脂基板は、金属基板やセラミック基板に比べて放熱性が悪いために蓄熱しやすく、その結果、導体回路を構成する銅イオンの拡散速度が高くなり、マイグレーションを引き起こして層間絶縁が破壊されるという問題があった。

そこで、特開平 7-45948 号公報や特開平 7-94865 号公報では、セラミックや金属基板の片面に樹脂をスピコート等で塗布形成し、その樹脂層上

に導体回路との密着性を向上させ得る金属（クロム、ニッケル、チタン等）をスパッタリングにより設け、その上に導体回路を形成する技術が開示されている。

しかしながら、この技術は、樹脂基板の主に片面に導体回路および層間樹脂絶縁層をビルドアップする技術であり、セラミック基板や金属基板を用いる場合と異なり、層間樹脂絶縁層の収縮や膨張を樹脂基板が抑制できず、反りが発生して  
5 したり、このような膨張、収縮に起因して層間樹脂絶縁層と導体回路の界面にクラックが発生する場合がある。

さらに、この技術を用いて実際に導体回路を形成しようとする、クロム、ニッケル、チタン等の金属からなる金属層と導体回路との間で剥離が発生しやすい  
10 という問題がある。

このような問題が発生するのは、樹脂絶縁層の表面上に、物理的蒸着法を用いて金属層を設けると、該金属層は高温にさらされるため、その表面が酸化されてしまい、表面に酸化層が形成された金属層の上に、そのまま導体回路を形成すると、金属層と導体回路間との間に酸化層が介在するため密着性が弱くなり、導体  
15 回路が剥離しやすくなるからである。また、表面酸化は、化学的蒸着法、めっきで金属層を設けた場合でも、空气中で放置することにより起こり、そのため、導体回路が剥離しやすくなっていた。

また、金属層として、NiやAl等の不動態を形成する金属を用いた場合には、塩酸や硫酸等の比較的管理しやすい酸を用いてエッチングしようとする、エッチングにより一旦生じた酸化物が前記酸により分解されにくい、エッチング  
20 がスムーズに進行しないという問題点がある。

しかも、これらの金属の表面に酸化物被膜が形成された場合には、さらに、エッチングによる除去が困難となる。

さらに、これらの金属は、濃硝酸や王水等の強酸には溶解するため、濃硝酸をベースとしたものやシアン化物、フッ化物等を用いるとエッチングを行うことができるが、これらの酸は、毒劇物であって取り扱いが難しいため、工程管理が難しく、かつ、作業環境に悪影響を及ぼすという問題がある。  
25

また、粗化形成処理として、電気Cuめっき等を行って厚膜を形成した後、無電解ニッケルめっきを行って厚膜の上に薄いニッケルめっき膜を形成し、さらに

その上に、Cu-Ni-P合金からなる粗化層を形成し、導体回路およびバイアホールの上に形成する層間樹脂絶縁層が導体回路やバイアホールから剥離するのを防止する。

- 5 5 膜上に無電解ニッケルめっき膜を形成した後、その上にCu-Ni-P合金粗化層を形成すると、通常、密着性が大きいはずのニッケルめっき膜とCu-Ni-P合金粗化層との間の密着性が予想に反して小さく、そのためにCu-Ni-P合金粗化層がニッケルめっき膜から剥離しやすいという問題がある。

- 10 また、導体回路にCu-Ni-P合金のめっき処理を施す際に、めっき浴の使用回数が多くなり、めっき浴が劣化してくると、導体回路表面にめっき被膜が形成されにくくなるという現象が発生するという問題もある。

また、上述したような多層プリント配線板の製造工程において、Sn等の金属の被覆層を形成するためには、粗化面を有する導体回路に、無電解めっき処理を施す必要があり、そのために製造工程が複雑化してコストが嵩んでしまう。

- 15 また、このようなSn等の金属の被覆層を有する導体回路上にバイアホールを形成すると、加熱時やヒートサイクル時に、バイアホールとその下の導体回路との接触部分で剥離が発生してバイアホールの接続信頼性が低下してしまうことがある。

## 20 発明の要約

本発明は、上記に鑑み、破壊靱性、誘電率、密着性、加工性等に優れた多層プリント配線板を提供することを目的とする。

- 25 また、本発明は、誘電率や誘電正接が小さく、GHz帯域の高周波信号を用いた場合にも信号遅延や信号エラーが発生しにくく、また、剛性等の機械的特性にも優れるため、導体回路同士の接続の信頼性が高い層間樹脂絶縁層を有する多層プリント配線板およびその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、基板を酸等により処理する際に、導体回路の局部電池反応による導体回路の溶解を完全に阻止することができ、また、導体回路にCu-Ni-Pからなる針状合金のめっき処理を施す際に、十分にめっき析出反応を進行さ

せることができ、粗化層を確実に形成することができるように構成された多層プリント配線板を提供することを目的とする。

また、本発明は、信号伝搬の遅延を防止することができるとともに、樹脂絶縁層の表面上に設ける金属層と導体回路との密着性に優れた多層プリント配線板を製造することができる多層プリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、層間樹脂絶縁層と導体回路の密着性を低下させることなく、信号のノイズを防止し、同時にマイグレーションや反り、クラックが発生しない多層プリント配線板を提供することを目的とする。

10 また、本発明は、層間樹脂絶縁層と導体回路との密着性に優れ、ファインパターンを形成しやすく、高周波数帯域での信号伝搬性、はんだ耐熱性に優れ、さらには基板の反りや耐クラック特性にも優れる多層プリント配線板とその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、管理の容易な酸性エッチング液を用いて選択的エッチングを行うことができ、その結果、樹脂基板等の絶縁基板との密着性に優れた平坦な形状の導体回路を形成することができる導体回路の形成方法および該方法を用いた多層プリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、基板上に形成されたニッケル膜とその上に形成する他の金属との密着性が大きい金属膜の形成方法、および、該方法を用いた多層プリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、基板を酸等により処理する際に、導体回路の局部電池反応による導体回路の溶解を完全に阻止することができ、また、導体回路にめっきによるCu-Ni-P合金の析出等の粗化処理を施す際に、十分にめっき析出反応を進行させることができ、粗化層を確実に形成することができるように構成された多層プリント配線板を提供することを目的とする。

また、本発明は、導体回路上に形成された粗化面を粗化液から十分に保護することができ、その上に形成するバイアホールとの接続信頼性を十分に確保することができるとともに、製造工程の簡略化が可能な上記粗化面の保護膜の形成方法を含む多層プリント配線板の製造方法および該製造方法により製造された多層プ

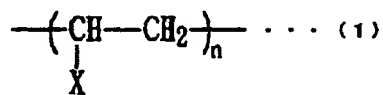
リント配線板を提供することを目的とする。

第一群の本発明は、基板上に樹脂絶縁層が設けられ、その樹脂絶縁層上に導体回路が形成された多層プリント配線板において、上記樹脂絶縁層は、ポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする多層プリント配線板である。

- 5    上記ポリオレフィン系樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または熱可塑型ポリオレフィン樹脂であることが望ましい。

上記熱可塑型ポリオレフィン樹脂としては、融点が200℃以上のものが望ましい。

- 10    上記ポリオレフィン系樹脂は、下記構造式(1)で示される1種の繰り返し単位からなる樹脂、または上記繰り返し単位のうちの異なる2種以上が互いに共重合した樹脂であることが望ましい。



但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、  
C2~C3の不飽和炭化水素、  
オキシド基またはラクトン基である。

さらに、上記ポリオレフィン系樹脂は、その分子主鎖に二重結合、オキシド構造、ラクトン構造、モノまたはポリシクロペンタジエン構造を有する樹脂であることが望ましい。

- 15    また、これらのポリオレフィン系樹脂の異なる2種以上を混合したものや、異なる2種以上が互いに架橋したもの、これらのポリオレフィン系樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂も第一群の本発明に用いるポリオレフィン系樹脂として望ましい。

- 20    上記導体回路は、長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4~第7周期の金属(ただし、Cuを除く)、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層を介して樹脂絶縁層上に設けられてなるものが望ましい。

また、上記金属層は、平坦な樹脂絶縁層上に設けられてなるものが望ましい。

また、上記樹脂絶縁層は、その表面がプラズマ処理またはコロナ放電処理され

てなるものが望ましい。

上記基板は、その内部または表面に導体回路が形成されてなるものが望ましい。

- 5 第二群の本発明の第一の発明は、基板上に導体回路と樹脂絶縁層とが順次形成され、これら導体回路がビアホールを介して接続されてなる多層プリント配線板において、上記樹脂絶縁層は、シクロオレフィン系樹脂からなることを特徴とする多層プリント配線板である。

上記樹脂絶縁層の1GHzにおける誘電率は、3.0以下であり、誘電正接は、0.01以下であることが望ましい。

- 10 上記シクロオレフィン系樹脂としては、2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンまたはこれらの誘導体からなる単量体の単独重合体または共重合体が望ましい。

上記シクロオレフィン系樹脂としては、熱硬化性シクロオレフィン系樹脂が望ましい。

- 15 第二群の本発明の第二の発明は、基板上に導体回路と樹脂絶縁層とが順次形成され、これら導体回路がビアホールを介して接続されてなる多層プリント配線板の製造方法において、基板上に形成された導体回路上に、シクロオレフィン系樹脂からなるフィルムを真空下または減圧下で圧着ラミネートすることにより、層間樹脂絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。
- 20

上記多層プリント配線板の製造方法においては、基板上に形成された導体回路上に、シクロオレフィン系樹脂から層間樹脂絶縁層を形成した後、前記層間樹脂絶縁層にレーザ光を照射することによりビアホール用開口を形成することが望ましい。

25

第三群の本発明の第一の発明は、下層導体回路が設けられた基板上に、層間樹脂絶縁層と上層導体回路とが順次積層形成され多層化された多層プリント配線板であって、少なくとも前記下層導体回路の表面には、ニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層が形成され、そ

の金属層上にCu-Ni-Pからなる粗化層が形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板である。

上記層間樹脂絶縁層には、バイアホールが設けられ、そのバイアホールは、前記ニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層および前記粗化層を介して、基板上に形成された前記下層導体回路と電氣的に接続されていることが望ましい。

上記粗化層は、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層もしくは貴金属層が、被覆形成されてなるものが望ましい。

上記バイアホールは、めっき膜で充填されてなるものが望ましい。

10

第四群の本発明は、樹脂基板上に、樹脂絶縁層と導体回路とを形成する多層プリント配線板の製造方法であって、上記樹脂絶縁層の表面上に、長周期型の周期律表の第4A族～第1B族の範囲に属する第4周期～第7周期の金属元素、AlおよびSnから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を設けた後、前記金属層表面を酸で洗浄し、次いで、前記金属層上に導体回路を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

上記長周期型の周期律表の第4A族～第1B族の範囲に属する第4周期～第7周期の金属元素、AlおよびSnから選ばれる少なくとも1種の金属は、Ni、Cr、Mo、Ti、W、Cu、Al、Sn、Pt、PdおよびAuから選ばれる少なくとも1種の金属であることが望ましい。

20

上記樹脂絶縁層は、その表面が平坦であることが望ましい。

上記酸としては、塩酸、硫酸、酢酸、リン酸から選ばれる少なくとも1種の酸または混酸が望ましい。

25

第五群の本発明は、樹脂基板の両面に樹脂絶縁層が設けられ、その樹脂絶縁層上に導体回路が形成されている構造を有する多層プリント配線板であって、上記導体回路は、上記樹脂絶縁層の表面に長周期型の周期律表の第4A族から第IB族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層を介して形成されていることを特徴

とする多層プリント配線板である。

上記金属層は、Al、Fe、W、Mo、Sn、Ni、Co、Cr、Tiおよび貴金属から選ばれるいずれか少なくとも1種の金属を含む層であることが望ましい。

- 5      上記樹脂絶縁層は、その表面が平坦であることが望ましい。

また、上記樹脂絶縁層は、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または熱可塑性ポリオレフィン樹脂からなるものが望ましい。

上記樹脂絶縁層は、その表面がプラズマ処理またはコロナ放電処理されていることが望ましい。

- 10     上記導体回路の表面には、長周期型の周期律表の第4A族から第IB族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層が設けられ、その金属層上に層間樹脂絶縁層またはソルダーレジスト層が形成されていることが望ましい。

上記樹脂絶縁層の表面に形成された金属層上には、さらにCu層が形成され、

- 15     そしてそのCu層上に導体回路が形成されていることが望ましい。

上記金属層の厚みは、0.01～0.2μmであることが望ましい。

- 第六群の本発明の第一の発明は、樹脂基板の両面に、スルーホールを介して互いに接続された下層導体回路が形成され、それらの下層導体回路上にはそれぞれ  
20     層間樹脂絶縁層が設けられ、さらにその層間樹脂絶縁層上には、それぞれ上層導体回路が形成された構造を有する多層プリント配線板において、上記下層導体回路は、その表面の少なくとも一部に、長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnのうちから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層を介して形成されていること  
25     を特徴とする多層プリント配線板。

上記金属層は、Al、Fe、W、Mo、Sn、Ni、Co、Cr、Tiおよび貴金属から選ばれるいずれか少なくとも1種の金属にて構成されていることが望ましい。

上記樹脂絶縁層は、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または熱可塑性ポリオレフィ



ン樹脂のいずれかにて構成されていることが望ましい。

上記層間樹脂絶縁層は、その表面は平均粗さ  $R_a$  が  $1\ \mu\text{m}$  以下の平坦面であることが望ましい。

- 5 第六群の本発明の第二の発明は、樹脂基板の両面にそれぞれ導体層を形成し、それぞれの導体層上には、配線すべきパターンに応じためっきレジストを設けたのち、非めっきレジスト部分にめっき膜を形成し、その後前記めっきレジストを除去するとともに、該めっきレジスト下の導体層をエッチング処理によって除去して下層導体回路を形成し、そしてその下層導体回路上に形成した層間樹脂層を介して上層導体回路を形成することにより、多層プリント配線板を製造する方法
- 10 において、

- 前記非めっきレジスト部分にめっき膜を形成してから、そのメッキ膜表面の少なくとも一部に、長周期型の周期律表の第4 A族から第1 B族で第4～第7周期の金属（ただしCuを除く）、Al、およびSnのうちから選ばれる1種以上の金属にて構成される金属層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。
- 15

第七群の本発明の第一の発明は、少なくとも下記①～③の工程、即ち、

- ①表面に不動態膜を形成する金属からなる第1の導体層を絶縁基板上に形成する工程、
- 20 ②前記第1の導体層上に、前記表面に不動態膜を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層を形成する工程、
- ③酸性エッチング液を用いて選択的エッチングを行うことにより、導体回路非形成領域の第1の導体層と第2の導体層とを同時にエッチングする工程、を含むことを特徴とする導体回路の形成方法である。
- 25 上記表面に不動態膜を形成する金属は、Ni、Co、Cr、Ti、Nb、Ta、Alから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

上記表面に不動態膜を形成する金属がNiである場合、Niよりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層は、Cu、SnおよびPbから選ばれる少なくとも1種の金属からなるものが望ましい。

上記表面に不動態膜を形成する金属はA lである場合、A lよりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層は、C u、S n、P bおよびF eから選ばれる少なくとも1種の金属からなるものが望ましい。

上記酸性エッチング液は、硫酸水溶液、塩酸水溶液または硫酸－過酸化水素混合水溶液であることが望ましい。

第七群の本発明の第二の発明は、絶縁基板上に、樹脂絶縁層と導体回路とを形成する多層プリント配線板の製造方法であって、少なくとも下記①～⑤の工程、即ち、

- ①表面に不動態膜を形成する金属からなる第1の導体層を樹脂絶縁層上に形成する工程、
- ②前記第1の導体層上に、表面に不動態膜を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層を形成する工程、
- ③前記第2の導体層上にめっきレジストを形成する工程、
- ④めっきレジストが形成された前記第2の導体層上に、電気めっきにより第3の導体層を形成する工程、
- ⑤めっきレジストを剥離した後、酸性エッチング液を用い、めっきレジストの下に存在していた第1の導体層と第2の導体層とを同時にエッチングする工程を含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

上記表面に不動態膜を形成する金属は、N i、C o、C r、T i、N b、T a、A lから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

上記表面に不動態膜を形成する金属がN iである場合、前記N iよりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層は、C u、S nおよびP bから選ばれる少なくとも1種の金属からなるものが望ましい。

上記表面に不動態膜を形成する金属がA lである場合、前記A lよりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層は、C u、S n、P bおよびF eから選ばれる少なくとも1種の金属からなるものが望ましい。

上記酸性エッチング液は、硫酸水溶液、塩酸水溶液または硫酸－過酸化水素混合水溶液であることが望ましい。

上記第八群の本発明の第一の発明は、ニッケル膜上に存在する酸化膜を、2. 0～10. 0モル/lの濃度を有する還元性酸の水溶液により除去した後、上記ニッケル膜の表面に他の金属膜を形成することを特徴とする金属膜の形成方法である。

5 上記還元性酸の水溶液は、塩酸またはフッ酸であることが望ましい。

上記還元性酸の水溶液の濃度は、4. 0～8. 0モル/lであることが望ましい。

第八群の本発明の第二の発明は、①下層導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層を設け、該層間樹脂絶縁層にビアホール用開口を設ける工程、②前記  
10 層間樹脂絶縁層上に金属膜を形成する工程、③前記金属膜上にめっきレジストを形成する工程、④電気めっきを施した後、ニッケル膜を形成して前記めっきレジストの間に電気めっき膜およびニッケル膜を形成する工程、⑤前記めっきレジストを除去した後、前記めっきレジストの下に存在していた前記金属膜をエッチング除去して上層導体回路およびビアホールを形成する工程、および、⑥前記上  
15 層導体回路上にCu-Ni-P合金からなる粗化層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、

前記⑤の工程を終了した後、前記ニッケル膜上に存在する酸化膜を、2. 0～10. 0モル/lの濃度を有する還元性酸の水溶液により除去することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

20 上記還元性酸の水溶液の濃度が2. 0～10. 0モル/lであれば、基板に影響を与えることなく酸化膜を除去することができる。

上記還元性酸の水溶液は、塩酸またはフッ酸であることが望ましい。

上記還元性酸の水溶液の濃度は、4. 0～8. 0モル/lであることが望ましい。

25

第九群の本発明は、下層導体回路が設けられた基板上に、層間樹脂絶縁層と上層導体回路とが順次積層形成され多層化された多層プリント配線板であって、

少なくとも上記下層導体回路の表面には、イオン化傾向がスズと同じかそれより大きく、アルミニウムと同じかそれより小さい金属および貴金属の群から選ば

れる少なくとも1種の金属からなる金属層が形成され、その金属層上に粗化層が形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板である。

- 上記イオン化傾向がスズと同じかそれより大きく、アルミニウムと同じかそれより小さい金属および貴金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属は、アルミニウム、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、スズおよび貴金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属であることが望ましい。

上記粗化層は、Cu-Ni-P合金からなるものが望ましい。

- 上記層間樹脂絶縁層には、バイアホールが設けられ、そのバイアホールは、前記イオン化傾向がスズと同じかそれより大きく、アルミニウムと同じかそれより小さい金属および貴金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層および前記粗化層を介して、基板上に形成された前記下層導体回路と電氣的に接続されていることが望ましい。

上記粗化層には、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層もしくは貴金属層が、被覆形成されてなることが望ましい。

- 上記バイアホールは、めっき膜で充填されてなることが望ましい。

- 第十群の本発明の第一の発明は、導体回路を形成した後粗化处理を施して導体回路上に粗化面を形成し、前記粗化面を有する導体回路を層間樹脂絶縁層により被覆した後バイアホール用開口を形成する工程を繰り返すことにより絶縁性基板上に層間樹脂絶縁層を挟んだ複数層からなる導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、

- 導体回路上に粗化面を形成した後、酸化処理を施すことにより、前記粗化面の表面全体に酸化膜を形成し、その後、層間樹脂絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

- 上記導体回路上に粗化面を形成した後、大気雰囲気下、80～200℃で10分～3時間加熱することにより酸化処理を施し、前記粗化面の表面全体に酸化膜を形成することが望ましい。

第十群の本発明の第二の本発明は、その表面が粗化面により構成される導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層が形成され、前記層間樹脂絶縁層にバイ

アホール用開口が形成され、さらに、前記バイアホール用開口に導電体が形成されてバイアホールを構成してなる多層プリント配線板において、  
前記粗化面により構成される導体回路表面全体に、酸化膜からなる被覆層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

- 5 上記酸化膜からなる被覆層の厚さは、0.01～0.2  $\mu\text{m}$ が望ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1の(a)から(f)は、第一群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 10 図2の(a)から(e)は、第一群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図3の(a)から(d)は、第一群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 15 図4の(a)から(d)は、第二群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図5の(a)から(d)は、第二群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図6の(a)から(d)は、第二群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 20 図7の(a)から(c)は、第二群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図8の(a)から(c)は、第二群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 25 図9の(a)から(d)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図10の(a)から(d)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図11の(a)から(d)は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 1 2 の ( a ) から ( c ) は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 1 3 の ( a ) から ( d ) は、第三群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 5 図 1 4 は、第三群の本発明の別の多層プリント配線板の一製造工程を示す断面図である。

図 1 5 の ( a ) から ( f ) は、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 10 図 1 6 の ( a ) から ( e ) は、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 1 7 の ( a ) から ( d ) は、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 1 8 の ( a ) から ( c ) は、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 15 図 1 9 の ( a ) から ( f ) は、第五群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 2 0 の ( a ) から ( e ) は、第五群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 20 図 2 1 の ( a ) から ( d ) は、第五群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 2 2 の ( a ) 、 ( b ) は、第五群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 2 3 の ( a ) から ( f ) は、第六群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 25 図 2 4 の ( a ) から ( e ) は、第六群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 2 5 の ( a ) から ( d ) は、第六群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 2 6 の ( a ) 、 ( b ) は、第六群の本発明の多層プリント配線板の製造工程

の一部を示す断面図である。

図 27 の (a)、(b) は、第六群の本発明の比較例の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

5 図 28 の (a) から (e) は、第七群の本発明の導体回路の形成工程の一部を示す断面図である。

図 29 の (a) から (f) は、第七群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 30 の (a) から (e) は、第七群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

10 図 31 の (a) から (d) は、第七群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 32 の (a) から (c) は、第七群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

15 図 33 の (a) から (d) は、第八群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 34 の (a) から (d) は、第八群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 35 の (a) から (d) は、第八群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

20 図 36 の (a) から (d) は、第八群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 37 の (a) から (c) は、第八群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

25 図 38 の (a) から (d) は、第九群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 39 の (a) から (d) は、第九群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図 40 の (a) から (d) は、第九群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図41の(a)から(c)は、第九群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図42の(a)から(d)は、第九群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 5 図43の(a)、(b)は、第九群の本発明の別の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図44の(a)から(d)は、第十群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 10 図45の(a)から(d)は、第十群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図46の(a)から(d)は、第十群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図47の(a)から(c)は、第十群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

- 15 図48の(a)から(c)は、第十群の本発明の多層プリント配線板の製造工程の一部を示す断面図である。

図49の(a)から(c)は、第十群の本発明の多層プリント配線板の製造方法における酸化膜の形成工程を示す断面図である。

- 20 図50の(a)から(c)は、従来の多層プリント配線板の製造方法における酸化膜の形成工程を示す断面図である。

#### 発明の詳細な開示

第一群の本発明の多層プリント配線板は、樹脂絶縁層としてポリオレフィン系樹脂を使用している点に特徴がある。

- 25 このポリオレフィン系樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または、熱可塑型ポリオレフィン樹脂があり、特に熱硬化型ポリオレフィン樹脂を用いることが望ましい。この理由は、層間樹脂絶縁層上にさらに層間樹脂絶縁層を設ける多層プリント配線板の製造工程では、下層側の層間樹脂絶縁層を熱硬化型のポリオレフィン系樹脂にすると、加熱プレスによる変形がなく、ビアホール的位置



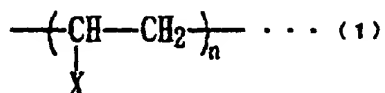
ずれが少ないからである。

一方、熱可塑性ポリオレフィン樹脂は、破壊靱性値が高く、ヒートサイクル時に導体回路と樹脂との熱膨張係数の相違に起因して発生するクラックを抑制することができる。

- 5 この熱可塑性ポリオレフィン樹脂は、その融点が200℃以上であることが望ましい。この理由は、融点を200℃以上とすれば、加熱プレスによる変形が少なくでき、多層プリント配線板に実装用のはんだ層やはんだバンプを200℃以上の加熱溶融にて設ける際には、樹脂絶縁層が溶融しないようにすることができるからである。

- 10 以下に、本発明で使用されるポリオレフィン系樹脂について詳述する。ポリオレフィン樹脂は、以下のような構造を有する樹脂である。即ち、

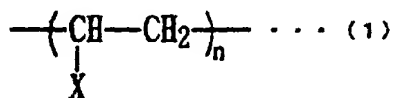
- ①. 下記構造式(1)で示される1種の繰り返し単位からなる樹脂



但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、  
C2~C3の不飽和炭化水素、  
オキシド基またはラクトン基である。

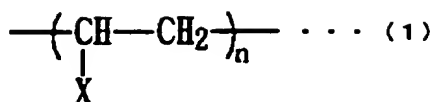
- ②. 下記構造式(1)で示される繰り返し単位のうちの異なる2種以上が共重合したものからなる樹脂。



但し、nは、1~10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、  
C2~C3の不飽和炭化水素、  
オキシド基またはラクトン基である。

- 15 ③. 下記構造式で示される繰り返し単位を有し、その分子主鎖中には、二重結合、オキシド構造、ラクトン構造、モノまたはポリシクロペンタジエン構造を有する樹脂。



但し、 $n$ は、1～10000

$X$ は、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、  
C2～C3の不飽和炭化水素、  
オキシド基またはラクトン基である。

④. 前記①、②、③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合した混合樹脂、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂、または前記①、②、③の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂。

5    なお、第一群の本発明で「樹脂」という場合は、いわゆる「ポリマー」および「オリゴマー」を包括する概念である。

まず、①～③の樹脂について詳述する。

前述した繰り返し単位の構造を含む①～③の樹脂を採用する理由は、破壊靱性を低下させることなく、熱硬化型のポリオレフィンとすることが可能だからである。

10    ここで、前記繰り返し単位中の $X$ として採用されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基から選ばれる少なくとも1種が望ましい。

前記繰り返し単位中の $X$ として採用されるC2～C3の不飽和炭化水素としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、アセチレン  
15    基から選ばれる少なくとも1種が望ましい。

前記繰り返し単位中の $X$ として採用されるオキシド基としては、エポキシ基、プロポキシ基が望ましく、ラクトン基としては、 $\beta$ -ラクトン基、 $\gamma$ -ラクトン基、 $\delta$ -ラクトン基から選ばれる少なくとも1種が望ましい。

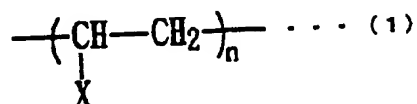
また、繰り返し単位中の $X$ としてC2～C3の不飽和炭化水素、オキシド基、  
20    ラクトン基、水酸基を採用する理由は、反応性が高く、これらの官能基を含む樹脂（この場合はオリゴマー）同士を架橋しやすいからである。

さらに、 $n$ を1～10000とする理由は、 $n$ が10000を超えると溶剤不溶性となり扱いにくくなるからである。

前記③の樹脂において、分子主鎖中の二重結合構造としては、下記構造式

(1) で示される繰り返し単位と、 $-(CH=CH)_m-$ 、または、 $-(CH_2-CH=CH-CH_2)_m-$ の繰り返し単位が共重合したものがよい。

ここで、 $m$ は1～10000とする。



但し、 $n$ は、1～10000

$X$ は、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、  
C2～C3の不飽和炭化水素、  
オキシド基またはラクトン基である。

前記③の樹脂において、分子主鎖のオキシド構造としては、エポキシ構造がよい。また、分子主鎖のラクトン構造としては、 $\beta$ -ラクトン、 $\gamma$ -ラクトン構造が望ましい。さらに、分子主鎖のモノ、ポリシクロペンタジエンとしては、シクロペンタジエンおよびビシクロペンタジエンから選ばれる構造を採用できる。

前記共重合は、繰り返し単位が $ABAB \cdots$ のように交互共重合する場合、繰り返し単位が $ABAABAAAAB \cdots$ のようにランダム共重合する場合、  
10 あるいは $AAAABBB \cdots$ のようなブロック共重合する場合がある。

次に、④の樹脂について説明する。

④の樹脂は、前記①、②、③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合した混合樹脂、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂、または前記①、②、③の群から選ばれる樹脂が互いに架橋した樹脂である。

15 これらのうち、前記①、②、③の群から選ばれる2種以上の樹脂を混合する場合は、樹脂粉末を有機溶剤に溶解させるか、あるいは熱溶解させて混合する。

また、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂と熱硬化性樹脂を混合する場合も樹脂粉末を有機溶剤に溶解させて混合する。この場合に混合する熱硬化性樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミドトリアジン(BT)樹脂から選ばれる少なくとも1種  
20 を用いることが望ましい。

さらに、前記①、②、③の群から選ばれる樹脂を互いに架橋させる場合は、C2～C3の不飽和炭化水素、オキシド基、ラクトン基、水酸基および分子主鎖中の二重結合、オキシド構造、ラクトン構造を架橋のための結合手とする。

なお、本発明で使用する熱硬化型ポリオレフィン樹脂の市販品としては、住友スリーエム社製の商品名 1592 が挙げられる。また、融点 200℃ 以上の熱可塑性ポリオレフィン樹脂の市販品としては、三井化学社製の商品名 TPX (融点 240℃)、出光石油化学社製の商品名 SPS (融点 270℃) が挙げられる。

- 5 TPX は、前記繰り返し単位における X がイソブチル基の樹脂であり、SPS は、当該 X がフェニル基でシンジオタクティック構造を持っている樹脂である。

以上説明したようなポリオレフィン系樹脂は、導体回路との密着性に優れるため、樹脂絶縁層表面を粗化することなく導体形成することができる。即ち、平坦な樹脂絶縁層の表面に導体回路を形成することができる。特に、このポリオレフ  
10 イン系樹脂は、わずかな極性基を導入することにより、導体回路との密着性を格段に向上させることができる。

また、このポリオレフィン系樹脂は、誘電率が 3 以下、誘電正接が 0.005 以下でありエポキシ樹脂よりも低く、高周波数の信号でも伝搬遅延がない。また、ポリオレフィン系樹脂は、耐熱性もエポキシ樹脂に比べて遜色がなく、はんだ溶  
15 融温度でも導体回路の剥離がみられない。さらに、破壊靱性値も大きいので、ヒートサイクルにより導体回路と樹脂絶縁層との境界を起点とするクラックが発生することはない。

次に、第一群の本発明の多層プリント配線板を構成する導体回路は、周期律表の第 4 A 族から第 1 B 族で第 4 ~ 第 7 周期の金属 (ただし、Cu を除く)、Al  
20 および Sn から選ばれる 1 種以上の金属によって構成される金属層を介して樹脂絶縁層上に設けられていることが望ましい。これらの金属層は、ポリオレフィン系樹脂との密着性が特に優れており、ピール強度が、1.5 ~ 2.5 kg/cm と極めて高い値が得られるからである。

第 4 A 族から第 1 B 族で第 4 ~ 第 7 周期の金属 (ただし、Cu を除く) から選  
25 ばれる 1 種以上の前記金属としては、Ni、Co、Cr、Ti および貴金属から選ばれる少なくとも 1 種が望ましい。貴金属としては、Pd、Au、Pt が望ましい。

この金属層の厚さは、0.01  $\mu$ m ~ 0.2  $\mu$ m が望ましい。この理由は、0.01  $\mu$ m 以上の厚さとすることにより、樹脂絶縁層と導体回路間の密着性を確保

でき、かつ、 $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、スパッタリングにて金属層を形成する際の応力が原因となって発生するクラックを防止できるだけでなく、導体回路形成後に不要となる導体回路間の金属層を容易にエッチング除去しやすいからである。

- 5 この金属層は、無電解めっき、電解めっき、スパッタリング、蒸着、CVDなどの方法によって形成される。

なお、第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属からなる前記金属層は、必要に応じて導体回路表面に形成されていてもよい。多層プリント配線板の場合は、さらに

10 導体回路上に層間樹脂絶縁層を形成しなければならず、層間樹脂絶縁層との密着性を改善できるからである。

また、第一群の本発明の多層プリント配線板は、基板の内部または表面に導体回路を形成して多層プリント配線板として構成されていることが好ましい。

- 以下、第一群の本発明の多層プリント配線板を製造する方法を多層プリント配線板を例にして説明する。
- 15

(1) まず、基板の表面に内層銅パターンを形成した配線基板を作製する。

基板としては、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、ビスマレイミドトリアジン樹脂基板、フッ素樹脂基板、ポリオレフィン樹脂基板から選ばれる少なくとも1種がよい。

- 20 この樹脂基板への銅パターンの形成は、銅張積層板をエッチングして行う。

また、この基板にドリルで貫通孔を明け、貫通孔の壁面および銅箔表面に無電解めっきを施してスルーホールを形成する。無電解めっきとしては銅めっきがよい。なお、フッ素樹脂基板のようにめっきのつきまわりが悪い基板の場合は、有機金属化合物（有機金属ナトリウム）からなる前処理液（潤工社製、商品名：テ

- 25 トラエッチ）による処理、プラズマ処理などの表面改質を行う。

次に、厚付けのために電解めっきを行う。この電解めっきとしては銅めっきがよい。

なお、スルーホール内壁および電解めっき膜表面を粗化处理してもよい。粗化处理としては、黒化（酸化）－還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によ

るスプレー処理、あるいはCu-Ni-P針状合金めっきによる処理などがある。

また、必要に応じてスルーホール内に導電ペーストを充填し、この導電ペーストを覆う導体層を無電解めっきもしくは電解めっきにて形成することもできる。

(2) 前記(1)で作製した配線基板の上に、ポリオレフィン系樹脂からなる樹脂絶縁層を形成する。この樹脂絶縁層は、多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として機能する。

この樹脂絶縁層は、未硬化液を塗布したり、フィルム状の樹脂を熱圧してラミネートすることにより形成される。。

(3) 次に、このポリオレフィン系樹脂絶縁層に、下層の導体回路との電氣的接続を確保するための開口を設ける。

この開口の穿設は、レーザ光にて行う。このとき、使用されるレーザ光は、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザなどがある。そして、CO<sub>2</sub>レーザ光にて孔明けした場合はデスミア処理を行う。このデスミア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができ、また酸素プラズマ、CF<sub>4</sub>と酸素の混合プラズマやコロナ放電などで処理してもよい。特にCF<sub>4</sub>と酸素の混合プラズマは、樹脂表面に水酸基やカルボニル基等の親水性基を導入することができ、後のCVDやPVD処理がしやすいため、有利である。

(4) 前記(3)で開口を設けたポリオレフィン樹脂絶縁層の表面に、前述した第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属(ただし、Cuを除く)、AlおよびSnから選ばれる少なくとも1種の金属によって構成される金属層をPVD法やCVD法で形成する。

PVD法としては、スパッタリング、イオンビームスパッタリングなどの蒸着法が具体的に挙げられる。また、CVD法としては、アリルシクロペンタジフェニルパラジウム、ジメチルゴールドアセチルアセテート、スズテトラメチルアクリロニトリル、ジコバルトオクタカルボニルアクリロニトリルなどの有機金属(MO)を供給材料とするPE-CVD(Plasma Enhanced CVD)などが具体的に挙げられる。

(5) 次に、前記(4)で形成した金属層上に、次工程の無電解めっき膜と同種

の金属層をスパッタリングなどによって形成する。これは、無電解めっき膜との親和性を改善するためである。具体的には、銅層をスパッタリングにより設けることが望ましい。

(6) 次に、前記(5)で形成した金属層上に無電解めっきを施す。

- 5 無電解めっきとしては銅めっきが最適である。また、無電解めっきの膜厚は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ がよい。この理由は、後に行う電解めっきの導電層としての機能を損なうことなく、エッチング除去できるようにするためである。

(7) 前記(6)で形成した無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。

- 10 このめっきレジストは、感光性ドライフィルムをラミネートして露光、現像処理して形成される。

(8) 次に、無電解めっき膜をめっきリードとして電解めっきを行い、導体回路を厚付けする。電解めっき膜は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ がよい。

- 15 (9) そして、めっきレジストを剥離した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜と第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属から選ばれる少なくとも1種の金属層をエッチング除去して、独立した導体回路とする。

エッチング液としては、硫酸一過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅の水溶液、塩酸、硝酸、熱希硫酸などを使用できる。

- 20 (10) さらに必要に応じて、前記(2)～(9)の工程を繰り返すことにより多層化した多層プリント配線板を得た。

なお、以上の説明では、導体回路の形成方法としてセミアディティブ法を採用したが、フルアディティブ法を採用することもできる。

- 25 このフルアディティブ法では、ポリオレフィン系樹脂絶縁層表面にCVDあるいはPVD処理にて薄い金属層を形成した後、感光性ドライフィルムをラミネートするか、または液状の感光性樹脂を塗布し、露光、現像処理してめっきレジストを設け、無電解めっきにて厚付けを行い、導体回路を形成する。

第二群の本発明の多層プリント配線板は、基板上に導体回路と樹脂絶縁層とが順次形成され、これら導体回路がバイアホールを介して接続されてなる多層プリ

ント配線板において、上記樹脂絶縁層は、シクロオレフィン系樹脂からなることを特徴とする。

- このような第二群の本発明の多層プリント配線板によれば、上記層間樹脂絶縁層がシクロオレフィン系樹脂により構成されているので、エポキシ樹脂等からなる層間樹脂絶縁層と比べて誘電率や誘電正接が大きく低下し、信号伝搬の遅延や信号の電送損失等に起因する信号エラーを防止することができる。

また、上記シクロオレフィン系樹脂は、機械的特性、特に剛性が高いため、しっかりとした層間樹脂絶縁層の上に導体回路を形成することができ、そのため、導体回路同士の接続信頼性を十分に確保することができる。

- また、上記シクロオレフィン系樹脂は、導体回路との密着性にも優れるため、層間樹脂絶縁層が導体回路から剥離するのを防止することができ、剥離に起因する層間樹脂絶縁層のクラックの発生等も防止することができる。

さらに、上記シクロオレフィン系樹脂は、吸水率も小さいため、導体回路間の電気絶縁性が高くなり、信頼性も向上する。

- 上記シクロオレフィン系樹脂の種類は特に限定されるものではないが、1 GHzにおける誘電率は、3.0以下であり、誘電正接は、0.01以下であることが望ましい。上記誘電率は、2.4～2.7がより望ましい。

このような低誘電率のものを使用することにより、信号伝搬の遅延や信号の電送損失等に起因する信号エラーを防止することができる。

- また、上記シクロオレフィン系樹脂は、2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンまたはこれらの誘導体からなる単量体の単独重合体または共重合体であることが望ましい。上記誘導体としては、上記2-ノルボルネン等のシクロオレフィンに、架橋を形成するためのアミノ基や無水マレイン酸残基あるいはマレイン酸変性したもの等が結合したもの等が挙げられる。

- 上記共重合体を合成する場合の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン等が挙げられる。

上記シクロオレフィン系樹脂は、上記した樹脂の2種以上の混合物であってもよく、シクロオレフィン系樹脂以外の樹脂を含むものであってもよい。

また、上記シクロオレフィン系樹脂が共重合体である場合には、ブロック共重



合体であってもよく、ランダム共重合体であってもよい。

また、上記シクロオレフィン系樹脂は、熱硬化性シクロオレフィン系樹脂であることが望ましい。加熱を行って架橋を形成させることにより、より剛性が高くなり、機械的特性が向上するからである。

- 5     上記シクロオレフィン系樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、 $130 \sim 200^\circ\text{C}$  であることが望ましい。

上記シクロオレフィン系樹脂は、既に樹脂シート（フィルム）として成形されたものを使用してもよく、単量体もしくは一定の分子量を有する低分子量の重合体が、キシレン、シクロヘキサン等の溶剤に分散した未硬化溶液の状態であって

- 10   もよい。

また、樹脂シートの場合には、いわゆるRCC (RESIN COATED COPPER : 樹脂付銅箔) を用いてもよい。

上記シクロオレフィン系樹脂は、フィラー等を含まないものであってもよく、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル等の難燃剤を含むも

- 15   のであってもよい。

次に、このようなシクロオレフィン系樹脂を用いた多層プリント配線板の製造方法について説明する。

(1) まず、樹脂基板の表面に下層導体回路を有する配線基板を作製する。

樹脂基板としては、無機繊維を有する樹脂基板が望ましく、具体的には、例えば、

- 20   ガラス布エポキシ基板、ガラス布ポリイミド基板、ガラス布ビスマレイミドトリアジン樹脂基板、ガラス布フッ素樹脂基板等が挙げられる。

また、上記樹脂基板の両面に銅箔を張った銅張積層板を用いてもよい。

通常、この樹脂基板にドリルで貫通孔を設け、該貫通孔の壁面および銅箔表面に無電解めっきを施してスルーホールを形成する。無電解めっきとしては銅めっ

- 25   きが好ましい。さらに、銅箔の厚付けのために電気めっきを行ってもよい。この電気めっきとしては銅めっきが好ましい。

この後、スルーホール内壁等に粗化処理を施し、スルーホールを樹脂ペースト等で充填し、その表面を覆う導電層を無電解めっきもしくは電気めっきにて形成してもよい。

上記粗化处理の方法としては、例えば、黒化（酸化）－還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によるスプレー処理、Cu－Ni－P針状合金めっきによる処理等が挙げられる。

- 上記工程を経て、基板上の全面に形成された銅のベタパターン上にフォトリソグラフィの手法を用いてエッチングレジストを形成し、続いて、エッチングを行うことにより、下層導体回路を形成する。この後、必要により、導体回路の形成により、エッチングされ、凹部となった部分に樹脂等を充填してもよい。

- （２）次に、形成された下層導体回路に、必要により粗化处理を施す。粗化处理の方法としては、上記した方法、すなわち、黒化（酸化）－還元処理、有機酸と第二銅錯体の混合水溶液によるスプレー処理、Cu－Ni－P針状合金めっきによる処理等が挙げられる。

また、下層導体回路に粗化处理を施さず、下層導体回路が形成された基板を樹脂成分を溶解した溶液に浸漬することにより、下層導体回路の表面に樹脂からなる層を形成し、その上に形成する層間樹脂絶縁層との密着性を確保してもよい。

- （３）次に、上記（２）で作製した下層導体回路を有する配線基板の両面に、上記シクロオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層を形成する。

- この層間樹脂絶縁層は、シクロオレフィン系樹脂形成用の未硬化液を塗布した後、加熱等により硬化させる方法により、または、樹脂シートを加熱下に真空下または減圧下で圧着ラミネートすることにより形成するが、取扱いが簡単なことから、樹脂シートをラミネートする方法が好ましい。この場合の加熱条件としては、100～200℃、0.5～20分が好ましい。

- （４）次に、層間樹脂絶縁層にレーザ光を照射することにより、バイアホール用開口を設ける。このとき、使用されるレーザ光としては、例えば、炭酸ガス（CO<sub>2</sub>）レーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザ等が挙げられるが、これらのなかでは、エキシマレーザや短パルスの炭酸ガスレーザが好ましい。

エキシマレーザは、バイアホール用開口を形成する部分に貫通孔が形成されたマスク等を用いることにより、一度に多数のバイアホール用開口を形成することができ、また、短パルスの炭酸ガスレーザは、開口内の樹脂残りが少なく、開口周縁の樹脂に対するダメージが小さいからである。

マスクの貫通孔は、レーザ光のスポット形状を真円にするために、真円である必要があり、上記貫通孔の径は、0.1～2 mm程度が望ましい。

- レーザ光にて開口を形成した場合、特に炭酸ガスレーザを用いた場合には、デスミア処理を行うことが望ましい。上記デスミア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩等の水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができる。また、酸素プラズマ、 $CF_4$ と酸素の混合プラズマやコロナ放電等で処理してもよい。また、低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射することにより、表面改質することもできる。

- (5) 層間樹脂絶縁層は、特に粗化处理等を行うことなく、その上に金属層を形成してもよく、プラズマ処理するか、または、酸等で処理することにより、その表面を粗化した後、金属層を形成してもよい。

- プラズマ処理を行った場合には、上層として形成する導体回路と層間樹脂絶縁層との密着性を確保するために、層間樹脂絶縁層との密着性に優れたNi、Ti、Pd等の金属を中間層として形成してもよい。上記金属からなる中間層は、スパッタリング等の物理的蒸着法(PVD)により形成することが望ましく、その厚さは、0.1～2.0  $\mu m$ 程度であることが望ましい。

- (6) 上記工程の後、金属からなる薄膜層を形成する。この薄膜層の材質は、銅または銅-ニッケル合金が好ましい。この薄膜層は、物理的蒸着法(PVD法)や化学蒸着法(CVD法)により形成することもでき、無電解めっきを施すことにより形成することもできる。

- 具体的な上記PVD法および上記CVD法としては、第一群の本発明で記載した方法等が挙げられる。

- この薄膜の膜厚は、0.1～5  $\mu m$ が好ましい。このような膜厚とするのは、後に行う電気めっきの導電層としての機能を損なうことなく、エッチング除去できるようにするためである。なお、この薄膜の形成工程は必須ではなく、省略することもできる。

- (7) 上記(6)で形成した無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。このめっきレジストは、感光性ドライフィルムをラミネートした後、露光、現像処理を行うことにより形成される。

- (8) 次に、層間樹脂絶縁層上に形成された金属薄膜をめっきリードとして電気

めっきを行い、導体回路を厚付けする。電気めっき膜の膜厚は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

この時、バイアホール用開口を電気めっきで充填してフィルドビア構造としてもよい。

- 5 (9) 電気めっき膜を形成した後、めっきレジストを剥離し、めっきレジストの下に存在していた無電解めっき膜と上記中間層とをエッチングにより除去し、独立した導体回路とする。上記電気めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましい。

- 10 エッチング液としては、例えば、硫酸-過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅の水溶液、塩酸、硝酸、熱希硫酸等が挙げられる。また、前述した第二銅錯体と有機酸とを含有するエッチング液を用いて、導体回路間のエッチングと同時に粗化面を形成してもよい。

- 15 (10) この後、上記(2)～(9)の工程を繰り返して上層の上層導体回路を設け、最上層にソルダーレジスト層を設け、該ソルダーレジスト層を開口してハンダバンプを設けることにより、例えば、片面3層の6層両面多層プリント配線板を得る。

- 20 第三群の本発明の多層プリント配線板は、下層導体回路が設けられた基板上に、層間樹脂絶縁層と上層導体回路とが順次積層形成され多層化された多層プリント配線板であって、少なくとも上記下層導体回路（以下、単に導体回路という。なお、後述する金属層は、上層導体回路に形成されていてもよいため、以下、第三群の本発明の説明では、格段のことわりの無いかぎり導体回路に下層導体回路、上層導体回路の両方を含むものとする）の表面には、ニッケル、コバルト、スズ、  
25 および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層が形成され、その金属層上にCu-Ni-Pからなる粗化層が形成されていることに特徴がある。

このような第三群の本発明の構成によれば、上記導体回路の表面には、ニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層（被覆層）が形成されているため、導体回路表面の粗化層が露出した基板

を酸等により処理する際に、導体回路を構成する銅とCu-Ni-P合金との間の局部電池反応が抑制され、導体回路の溶解が阻止される。

また、上記金属層の表面には、Cu-Ni-Pからなる合金が析出しやすく、めっき液が劣化しても、めっきの未析出は生じず、確実に導体回路上にCu-Ni-Pからなる針状合金の粗化層を形成することができる。

5 i-Pからなる針状合金の粗化層を形成することができる。

さらに、上記金属層は、銅からなる導体回路のエッチングマスクとしても機能するため、導体回路の過剰エッチングを防止することができる。

上記金属層は、導体回路の上面または上面および側面に形成される。なお、上記金属層及び粗化層は、全ての導体回路に形成される必要はない。従って、例えば、最上層の導体回路には、上記金属層及び粗化層が形成されない場合もある。

10 ば、最上層の導体回路には、上記金属層及び粗化層が形成されない場合もある。

上記金属層に用いられる金属としては、ニッケル、コバルト、スズのほかに、例えば、金、銀、白金、パラジウム等の貴金属が挙げられる。従って、上記金属層には、上記金属及び上記貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属を用いることができる。

15 上記金属層の厚さは、0.1～3 μmが望ましい。0.1 μm未満では、局部電池反応が抑制できず、3 μmよりも厚い場合は、導体回路自体の厚さが厚くなってしまい、層間樹脂絶縁層も厚くなるため、小さな直径のバイアホールを形成することが困難になる。層間樹脂絶縁層の厚さが薄い方が、小さな直径のバイアホールを形成しやすいからである。

20 Cu-Ni-Pからなる針状合金の粗化層は、その全体の厚さが1～7 μmであるのが望ましい。

上記厚さにした場合、層間樹脂絶縁層の間隔、および、導体回路の間隔を従来の多層プリント配線板に比べて小さく設定することができ、多層プリント配線板の高密度化及び軽量化を図ることができるからである。

25 Cu-Ni-Pからなる合金の粗化層の形状は、針状または多孔質状が好ましい。上記粗化層をめっき処理により形成する際、上記粗化層の形状は、界面活性剤の種類等により変化するが、針状または多孔質状の粗化層を形成できる条件を選択する必要がある。

また、上記Cu-Ni-Pからなる合金の粗化層の表面には、イオン化傾向が

銅よりも大きくかつチタン以下である金属、または、貴金属からなる被覆層（以下、粗化層被覆層という）が形成されていることが好ましい。また、この粗化層被覆層の厚さは、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

- 5 これらの金属の粗化層被覆層が形成されることにより、電解質溶液と粗化層との直接の接触を防止することができる。また、これら金属層自体が酸化され、緻密な酸化膜が形成されるため、粗化層や導体回路の溶解を防止することができる。

- 10 イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属としては、例えば、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマス等が挙げられる。また、上記貴金属としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム等が挙げられる。従って、上記粗化層被覆層には、上記金属および上記貴金属から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。これらの金属のうちでは、特にスズが好ましい。スズは、無電解置換めっきにより薄い層を形成でき、粗化層の凹凸に沿って析出形成できるからである。

- 15 上記金属としてスズを用いる場合には、ホウフッ化スズ-チオ尿素液または塩化スズ-チオ尿素液を使用する。この場合、 $\text{Cu}-\text{Sn}$ の置換反応により $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の $\text{Sn}$ 層が形成される。また、貴金属を用いる場合には、スパッタや蒸着などの方法や簡単な置換タイプのめっき液によりめっき処理する方法等を採用することができる。

- 20 本発明における導体回路被覆層は、電気めっき、無電解めっき、スパッタリング、蒸着法などにより形成することができる。

- 25 無電解ニッケルめっきを施す際には、 $10 \sim 50 \text{ g/l}$ の塩化ニッケル、 $5 \sim 20 \text{ g/l}$ の次亜りん酸ナトリウム、 $30 \sim 60 \text{ g/l}$ のヒドロキシ酢酸ナトリウムからなる水溶液、または、 $10 \sim 50 \text{ g/l}$ の塩化ニッケル、 $5 \sim 20 \text{ g/l}$ の次亜りん酸ナトリウム、 $5 \sim 20 \text{ g/l}$ のクエン酸ナトリウムからなる水溶液を使用することができる。

電気ニッケルめっきを施す際には、 $100 \sim 300 \text{ g/l}$ の硫酸ニッケル、 $10 \sim 60 \text{ g/l}$ の塩化ニッケル、 $10 \sim 50 \text{ g/l}$ のホウ酸からなる水溶液を使用することができる。

無電解スズめっきを施す際には、 $0.1 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ のクエン酸ナトリ

ウム、 $0.01 \sim 0.08 \text{ mol/l}$ のEDTA、 $0.01 \sim 0.08 \text{ mol/l}$ の塩化ズス、 $0.01 \sim 0.05 \text{ mol/l}$ の塩化チタンからなる水溶液を使用することができる。

- 5 無電解コバルトめっきを施す際には、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mol/l}$ の塩化コバルト、 $0.1 \sim 0.5 \text{ mol/l}$ の次亜リン酸ナトリウム、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ の酒石酸ナトリウム、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ の塩化アンモニウムからなる水溶液を使用することができる。

- 10 さらに、無電解パラジウムめっきを施す際には、 $1 \sim 10 \text{ g/l}$ のテトラミンパラジウムクロライド、 $10 \sim 50 \text{ g/l}$ のEDTA ナトリウム塩、 $100 \sim 500 \text{ g/l}$ のアンモニア、 $0.1 \sim 1.0 \text{ g/l}$ のヒドラジンからなる水溶液を使用することができる。

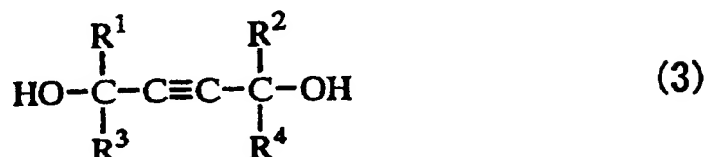
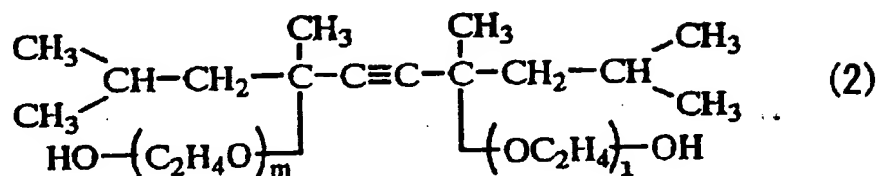
次に、第三群の本発明において、導体回路の表面にCu-Ni-Pからなる合金のめっき層を析出成長させ、粗化層を形成するためのめっき方法について説明する。

- 15 第三群の本発明では、下層導体回路が形成された基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩、アセチレン含有ポリオキシエチレン系界面活性剤からなるめっき水溶液中に浸漬し、基板に振動または揺動を与える方法により、または、金属イオンを供給せしめることにより、Cu-Ni-Pからなる多孔質な合金を析出成長させ、被覆層と粗化層で構成した合金の粗化層を形成する。
- 20 お、めっき水溶液は、銅イオン濃度、ニッケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度、錯化剤濃度が、それぞれ $0.007 \sim 0.160 \text{ mol/l}$ 、 $0.001 \sim 0.023 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mol/l}$ 、 $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/l}$ となるように調整しておくことが望ましい。

- 25 上記錯化剤としては、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、EDTA、クワドロール、グリシン等が挙げられる。

アセチレン含有ポリオキシエチレン系界面活性剤としては、下記の(2)式または(3)式のような構造を有するものを使用することが最適である。このような界面活性剤としては、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール等のア

ルキンジオール等が挙げられる。これらの市販品としては、例えば、日信化学工業製のサーフィノール 104（多孔質状）、同 440、同 465、同 485（いずれも針状）等が挙げられる。



- （上記（2）式中、 $m$ 、 $1$ は、その和が3～30となる整数を表し、上記（3）式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はアルキル基、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は水素原子または低級アルキル基を表す。）

このような無電解めっき液から析出する Cu-Ni-P 合金は、その表面は、針状あるいは多孔質状になる。多孔質合金の場合は、その微孔の数は、 $1\text{ cm}^2$  当たり 100,000～1,000,000 の範囲内にあり、一般には、3,000,000～300,000 の範囲に含まれるものである。また、その微孔の径は、0.01～100  $\mu\text{m}$  の範囲内、一般には 0.1～10  $\mu\text{m}$  の範囲に含まれるものである。

第三群の本発明では、上記導体回路上に形成する層間樹脂絶縁層として無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸または酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸あるいは酸化剤の溶液で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、この接着剤層の表面に蛸つば状のアンカーからなる粗化面を形成できるからである。

上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子



としては、1) 平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、2) 平均粒子径が相対的に大きな粒子と平均粒子径が相対的に小さな粒子を混合した粒子が望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

5 使用できる耐熱性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂との複合体等が挙げられる。複合させる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエーテルスルホン(PES)等が挙げられる。また、酸や酸化剤の溶液に溶解する耐熱性樹脂粒子としては、例えば、エポキシ樹脂(特にアミン系硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂がよい)、アミノ樹脂が挙げられる。

10 また、第三群の本発明で使用されるソルダーレジストとしては、例えば、エポキシ樹脂アクリレートおよびイミダゾール硬化剤からなるものが挙げられる。

次に、第三群の本発明の多層プリント配線板を製造する一方法について説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターン(下層導体回路)を形成した配線基板を作製する。

15 この際、第一群の本発明または第二群の本発明に記載した方法と同様の方法を用いて配線基板を作製することができる。

(2) 次に、上記(1)で作製した配線基板の上に、層間樹脂絶縁層を形成する。特に第三群の本発明では、層間樹脂絶縁層の材料として前述した無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。

20 (3) 形成した無電解めっき用接着剤層を乾燥した後、必要に応じてバイアホール形成用の開口を設ける。感光性樹脂の場合は、露光、現像してから熱硬化することにより、また、熱硬化性樹脂の場合は、熱硬化したのちレーザー加工することにより、上記層間樹脂絶縁層にバイアホール形成用の開口を設ける。

25 (4) 次に、硬化した上記無電解めっき用接着剤層(層間樹脂絶縁層)の表面に存在する酸や酸化剤に可溶性の樹脂粒子を酸または酸化剤によって溶解除去し、無電解めっき用接着剤層の表面を粗化する。

ここで、上記酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸等の鉱酸；蟻酸、酢酸等の有機酸等が挙げられるが、特に有機酸を用いることが望ましい。有機酸を用いると、粗化处理の際、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくい

からである。

一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム等）の水溶液を用いることが望ましい。

(5) 次に、層間樹脂絶縁層表面を粗化した配線基板に触媒核を付与する。

- 5 触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイド等を用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムが好ましい。

- 10 (6) 次に、触媒核を付与した層間樹脂絶縁層の表面に無電解めっきを施し、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する。無電解めっき膜の厚さは、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。

次に、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。

(7) 次に、めっきレジスト非形成部に $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚さの電気めっきを施し、上層導体回路およびバイアホールを形成する。

- 15 ここで、上記電気めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましい。

さらに、金属層および無電解めっき膜をエッチングする際のレジスト層としてのニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を形成する。

- 20 さらに、めっきレジストを除去した後、そのめっきレジストの下に存在していた無電解めっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶液からなるエッチング液で溶解除去し、独立した導体回路とする。

- 25 銅からなる上層導体回路はニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層がレジスト層として形成されているためエッチングされない。

なお、ニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層は独立した上層導体回路およびバイアホールを設けた後、上層導体回路およびバイアホールの側面および上面に形成してもよい。

(8) ついで、ニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも

も1種の金属からなる金属層が形成された上層導体回路の上に多孔質なCu-Ni-Pからなる合金の粗化層を形成する。

上記金属層の表面は、酸化還元反応が生じやすいため、Cu-Ni-Pからなる合金めっきが析出しやすい。

- 5 (9) 次に、この基板上に層間樹脂絶縁層として、無電解めっき用接着剤の層を形成する。

(10) さらに、上記(3)～(8)の工程を繰り返して上層の上層導体回路を設け、片面3層の6層両面多層プリント配線板を得る。

- 10 上記(3)～(8)の工程中、バイアホール形成用の開口を設けた後、表面をクロム酸で粗化するが、クロム酸処理でも導体回路の溶解を防止できる。

なお、以上の説明は、セミアティティブ法と呼ばれる方法により多層プリント配線板を製造する例であるが、無電解めっき用接着剤層を粗化した後、触媒核を付与し、めっきレジストを設けて、無電解めっきを行い導体回路を形成する、いわゆるフルアディティブ法にも適用することが可能である。

15

- 第四群の本発明の多層プリント配線板の製造方法は、樹脂基板上に、樹脂絶縁層と導体回路とを形成する多層プリント配線板の製造方法であって、上記樹脂絶縁層の表面上に、長周期型の周期律表の第4A族～第1B族の範囲に属する第4周期～第7周期の金属元素、AlおよびSnから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を設けた後、上記金属層表面を酸で洗浄し、次いで、上記金属層上に導体回路を形成することに特徴がある。
- 20

- 第四群の本発明の上記した構成によれば、上記樹脂絶縁層の表面上に、金属層を形成した後、上記金属層表面を酸で洗浄し、酸化膜を除去する。従って、金属層上に形成された導体回路を上記の金属層と強く密着させることができ、導体回路の剥離を防止することができる。
- 25

また、上記樹脂絶縁層には、粗化面を形成する必要がないため、その表面は平坦である。従って、その上に形成される導体回路の下面に粗化面は存在せず、平坦であるため、信号伝搬の遅延が生じることはない。

上記樹脂絶縁層の表面上に金属層を形成する際には、Ni、Cr、Mo、Ti、

W、Cu、Al、Sn、Pt、PdおよびAuから選ばれる少なくとも1種の金属を用いることが望ましい。従って、上記金属層は、上記金属のうちの単一金属からなる層であってもよく、2以上の金属からなる合金の層であってもよい。

第四群の本発明において、上記金属層を形成する方法としては、例えば、物理的蒸着法（PVD）、化学的蒸着法（CVD）、電気めっき、無電解めっき等が挙げられる。

具体的な上記物理的蒸着法および上記化学的蒸着法としては、第一群の本発明で記載した方法等が挙げられる。

上記酸により洗浄を行う際の酸の種類としては特に限定されるものではないが、塩酸、硫酸、酢酸、リン酸から選ばれる少なくとも1種の酸または混酸が好ましい。

酸による洗浄温度は、25～60℃が洗浄能力が高くなるため望ましい。

上記合金層の厚さは、0.1～2.0μmであることが望ましい。0.1μmよりも薄いと、電気めっきにより金属層を形成することが困難となり、また、密着性の効果も小さい。一方、2.0μmを超えると、エッチングが困難になる。

第四群の本発明において形成する樹脂絶縁層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはこれらの複合樹脂で構成されていることが望ましい。

熱硬化性樹脂としては、例えば、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂から選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリメチルペンテン（PMP）、ポリスチレン（PS）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）等のエンジニアリングプラスチックを用いることが望ましい。

第四群の本発明の多層プリント配線板においては、樹脂基板として、樹脂基板上に直接導体回路が形成された基板を使用し、その上に樹脂絶縁層と導体回路とをそれぞれ1層設けてもよく、2層以上設けてもよい。また、導体回路が形成されていない樹脂基板を使用し、その上に樹脂絶縁層と導体回路とをそれぞれ1層設けてもよく、2層以上設けてもよい。また、上記樹脂絶縁層と上記導体回路と

は、樹脂基板の片面に設けてもよく、両面に設けてもよい。

以下、第四群の本発明の多層プリント配線板を製造する方法の一例を説明する。

(1) まず、樹脂基板の表面に下層導体回路を有する配線基板を作製する。

この際、第一群の本発明または第二群の本発明に記載した方法と同様の方法を用いて配線基板を作製することができる。

(2) 上記(1)で作製した下層導体回路を有する配線基板の両面に樹脂絶縁層を形成する。この樹脂絶縁層は、多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として機能する。

この樹脂絶縁層は、未硬化液を塗布したり、フィルム状の樹脂を熱圧してラミネートすることにより形成される。

(3) 次に、形成した樹脂絶縁層（以下、層間樹脂絶縁層という）に、下層導体回路との電氣的接続を確保するためにビアホール形成用開口を設ける。

この開口の穿設は、フォトリソグラフィーの手法を用いた露光現像処理またはレーザ光の照射により行う。このとき、使用されるレーザ光としては、例えば、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザ等が挙げられる。

炭酸ガスレーザ光にて孔明けした場合は、デスミア処理を行う。デスミア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩等の水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができ、また、酸素プラズマ、 $CF_4$ と酸素の混合プラズマやコロナ放電等で処理してもよい。また、低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射することにより、表面改質することもできる。

特に、 $CF_4$ と酸素の混合プラズマによる処理を行うことにより、樹脂表面に、水酸基やカルボニル基等の親水性基を導入することができる。層間樹脂絶縁層に上記処理を行うと、後に形成する金属層との密着性を改善することができるため有利である。

(4) 上記(3)でビアホール形成用開口を設けた層間樹脂絶縁層の表面に、長周期型の周期律表の第4A族～第1B族の範囲に属する第4周期～第7周期の金属元素、AlおよびSnから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を、PVD法等にて形成する。

(5) 上記(4)の工程の後、酸処理を行い、金属層表面の酸化膜を除去する。

(6) 次に、上記(5)で形成した金属層上に無電解めっきを施す。

無電解めっきとしては銅めっきが最適である。また、無電解めっきの膜厚は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。このような膜厚とするのは、後に行う電解めっきの導電層としての機能を損なうことなく、エッチング除去できるようにするためである。

なお、この無電解めっき処理は必須ではなく、省略することができる。

(7) 上記(6)で形成した無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。

このめっきレジストは、感光性ドライフィルムをラミネートした後、露光、現像処理を行うことにより形成される。

10 (8) 次に、無電解めっき膜をめっきリードとして電解めっきを行い、導体回路を厚付けする。電解めっき膜の膜厚は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

(9) 電解めっき膜を形成した後、めっきレジストを剥離し、めっきレジストの下に存在していた無電解めっき膜と上記金属層とをエッチングにより除去し、独立した導体回路とする。

15 エッチング液としては、例えば、硫酸一過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅の水溶液、塩酸、硝酸、熱希硫酸等が挙げられる。

(10) さらに必要に応じて、上層導体回路表面に、長周期型の周期律表の第4 A族～第1 B族の範囲に属する第4周期～第7周期の金属元素、AlおよびSn  
20 から選ばれる少なくとも1種の薄い金属層を、めっき法、PVD法あるいはCVD法により形成し、さらに上記(2)～(9)の工程を繰り返した後、最後にソルダーレジスト層およびはんだバンプを形成することにより多層化したプリント配線板を製造する。

25 なお、以上の説明では、導体回路の形成方法としてセミアディティブ法を採用したが、フルアディティブ法を採用することもできる。

第五群の本発明の多層プリント配線板は、樹脂絶縁層および導体回路が基板の両面に形成された多層プリント配線板であって、前記樹脂絶縁層の表面には、周期律表の第4 A族から第1 B族で第4～第7周期の金属であってCuを除いた金

属、Al、Snから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層が形成され、その金属層を介して上層の導体回路が設けられている点に特徴がある。

このような金属層を構成する金属は、絶縁樹脂との密着性に優れるため、樹脂絶縁層は、その表面に粗化層を設けなくとも上層の導体回路との密着性を確保することができる。その結果、樹脂絶縁層の表面は平坦化され、導体回路の表面も平坦化されるので、高周波帯域の信号を伝搬させても伝搬遅延が生じない。

また、樹脂基板は、セラミック基板や金属基板と異なり、反りやすい上に放熱性も悪く、蓄熱を起因とする銅のマイグレーションも発生しやすい。この点、本発明の金属層を構成する前述した遷移金属は銅に比べて固く、かかる遷移金属からなる金属層は、層間樹脂絶縁層の膨張や収縮を抑制し、しかもこのような金属層が樹脂基板の両面に形成されているため、冷熱サイクル時の反り、クラックを防止でき、さらには、銅導体回路からの銅イオンのマイグレーションを防止する障壁となって、多湿条件下でも層間絶縁を確保することができる。

また、前述した遷移金属上にCu層を設けてもよい。Cu層はその上に形成される導体回路が銅である場合に、遷移金属との導体回路の密着性を改善することができる。

このような第五群の本発明の多層プリント配線板において、前記金属層を構成する金属として好ましいものは、Al、Fe、W、Mo、Sn、Ni、Co、Cr、Tiおよび貴金属から選ばれる少なくとも1種の遷移金属が望ましい。なお、貴金属としては、Pd、Au、Ptが好ましい。

これら遷移金属からなる金属層の厚さは、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.2\mu\text{m}$ が望ましい。この理由は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の厚さとすることにより、樹脂絶縁層と導体回路間の密着性を確保でき、かつ、 $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、スパッタリングにて金属層を形成する際の応力が原因となって発生するクラックを防止できるだけでなく、導体回路形成後に不要となる導体回路間の金属層を容易にエッチング除去できるからである。

また、前記遷移金属の金属層上に形成されるCu層の厚さは、 $0.01$ ～ $0.2\mu\text{m}$ が望ましい。この理由は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の厚さとすることにより、遷移金属の金属層と導体回路間の密着性を確保でき、かつ、 $0.2\mu\text{m}$ 以下とする

ことにより、スパッタリングにて金属層を形成する際の応力が原因となって発生するクラックが防止できるだけでなく、導体回路形成後に不要となる導体回路間のCu層を容易にエッチング除去できるからである。

前記金属層上には、必要に応じて別の種類の金属層を設けることが望ましい。

- 5 具体的には、樹脂絶縁層上にニッケル層を形成し、その上に銅層をもうけることにより、導体回路を形成する際のめっきの未析出を防止することができる。

前記金属層は、無電解めっき、電解めっき、スパッタリング、蒸着、CVDなどの方法によって形成する。

- 10 第五群の本発明において用いる樹脂基板は、一般に、セラミック基板や金属基板と異なり、反りやすい上に放熱性も悪く、蓄熱を起因とする銅のマイグレーションも発生しやすい。この点、第五群の本発明では、金属層が銅導体回路からの銅イオンのマイグレーションを防止する障壁となって、多湿条件下でも層間の絶縁を確保することができる。

第五群の本発明における上記層間樹脂絶縁層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、

- 15 または、これらの複合樹脂で構成することが望ましい。

熱硬化性樹脂としては、熱硬化性ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂などから選ばれる1種以上を用いることが望ましい。

- 20 熱可塑性樹脂としては、ポリメチルペンテン (PMP)、ポリスチレン (PS)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリフェニレンエーテル (PPE)、ポリフェニレンスルフィド (PPS) などのエンジニアリングプラスチックなどを用いることが望ましい。

第五群の本発明においては、上記層間樹脂絶縁層として、第一群の本発明と同様のポリオレフィン系樹脂を用いることが最も好ましい。

- 25 このようなポリオレフィン系樹脂は、導体回路との密着性に優れるため、樹脂絶縁層表面を粗化することなく導体形成することができる。即ち、平坦な樹脂絶縁層の表面に導体回路を形成することができる。

また、このポリオレフィン系樹脂は、誘電率が3以下、誘電正接が0.05以下でありエポキシ樹脂よりも低く、高周波数の信号でも伝搬遅延がない。また、



ポリオレフィン系樹脂は、耐熱性もエポキシ樹脂に比べて遜色がなく、はんだ溶融温度でも導体回路の剥離がみられない。さらに、破壊靱性値も大きいため、ヒートサイクルにより導体回路と樹脂絶縁層との境界を起点とするクラックが発生することはない。

5      以下、第五群の本発明の多層プリント配線板を製造する方法の一例を説明する。

(1) まず、樹脂基板の表面に内層銅パターンを形成した配線基板を作製する。

この際、第一群の本発明または第二群の本発明に記載した方法と同様の方法を用いて配線基板を作製することができる。

(2) 前記(1)で作製した配線基板の両面に樹脂絶縁層を形成する。この樹脂  
10   絶縁層は、多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として機能する。

この樹脂絶縁層は、未硬化液を塗布したり、フィルム状の樹脂を熱圧してラミネートすることにより形成される。。

(3) 次に、この樹脂絶縁層に、下層の導体回路との電氣的接続を確保するための開口を設ける。

15      この開口の穿設は、レーザ光にて行う。このとき、使用されるレーザ光は、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザなどがある。そして、CO<sub>2</sub>レーザ光にて孔明けした場合はデスミア処理を行う。このデスミア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができ、また酸素プラズマ、CF<sub>4</sub>と酸素の混合プラズマやコロナ放電などで処理してもよい。また、  
20   低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射することにより、表面改質することもできる。

特にCF<sub>4</sub>と酸素の混合プラズマは、樹脂表面に、水酸基やカルボニル基などの親水性基を導入することができ、後のCVDやPVD処理がしやすいため、有利である。

25      (4) 前記(3)で開口を設けた樹脂絶縁層の表面に、第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属から選ばれる少なくとも1種の薄い金属層を、めっき法、PVD法あるいはCVD法にて形成する。

具体的なPVD法およびCVD法としては、第一群の本発明で記載した方法等が挙げられる。

(5) 次に、前記(4)で形成した金属層上に、次工程の無電解めっき膜と同種の金属層をスパッタリングなどによって形成する。これは、無電解めっき膜との親和性を改善するためである。具体的には、銅層をスパッタリングにより設けることが望ましい。

- 5 (6) 次に、前記(5)で形成した金属層上に無電解めっきを施す。  
無電解めっきとしては銅めっきが最適である。また、無電解めっきの膜厚は、0.1～5  $\mu\text{m}$ がよい。この理由は、後に行う電解めっきの導電層としての機能を損なうことなく、エッチング除去できるようにするためである。

- (7) 前記(6)で形成した無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。  
10 このめっきレジストは、感光性ドライフィルムをラミネートして露光、現像処理して形成される。

(8) 次に、無電解めっき膜をめっきリードとして電解めっきを行い、導体回路を厚付けする。電解めっき膜は、5～30  $\mu\text{m}$ がよい。

- (9) そして、めっきレジストを剥離した後、そのめっきレジスト下の無電解めっき膜と第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属から選ばれる少なくとも1種の金属層をエッチング除去して、独立した導体回路とする。

エッチング液としては、硫酸一過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅の水溶液、塩酸、硝酸、熱希硫酸などを使用できる。

- 20 (10) さらに必要に応じて、導体回路表面に、長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属(ただし、Cuを除く)、AlおよびSnから選ばれる少なくとも1種の薄い金属層を、めっき法、PVD法あるいはCVD法で形成し、さらに前記(2)～(9)の工程を繰り返すことにより多層化したプリント配線板を得た。

- 25 なお、以上の説明では、導体回路の形成方法としてセミアディティブ法を採用したが、フルアディティブ法を採用することもできる。

このフルアディティブ法では、樹脂絶縁層表面にCVDあるいはPVD処理にて薄い金属層を形成した後、感光性ドライフィルムをラミネートするか、または液状の感光性樹脂を塗布し、露光、現像処理してめっきレジストを設け、無電解

めっきにて厚付けを行い、導体回路を形成する。

- あるいは、樹脂絶縁層表面にめっきレジストを形成した後、CVDあるいはPVD処理にて薄い金属層を設け、さらにめっきレジスト表面に付着したこの金属層を研磨などで除去するか、めっきレジストそのものを除去し、この金属層を触媒として無電解めっきを行い、導体回路を形成することもできる。

- 第六群の本発明にかかる多層プリント配線板は、樹脂基板の両面に形成した下層導体回路表面に、少なくともその一部に長周期型の周期律表の第4A族～第1Bで第4から第7周期の金属（但し、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成された金属層が形成されている点に特徴がある。

上記金属は、例えば、Al、Fe、W、Mo、Sn、Ni、Co、Cr、Tiおよび貴金属から選ばれる金属を用いることが望ましく、貴金属の例としては、Pd、Au、Ptが好ましい。

- 上記金属は、いずれも層間絶縁用樹脂との密着性に優れるものである。そのため、樹脂基板に反りが発生した場合でも導体回路と層間絶縁樹脂とが剥離しないという性質がある。しかも、樹脂基板の両面に対し、対称的にこのような構造が形成されるため、該基板の反り量そのものも小さくなり、それ故にヒートサイクル時でも導体回路と層間絶縁樹脂との界面近傍に発生するクラックを防止できるのである。

- さらに、これらの金属による金属層を形成すると、導体回路表面には、粗化層を設けなくとも、上層導体回路との必要な密着性を確保することができ、その結果、高周波帯域の信号を伝搬させても伝搬遅延が生じないという効果を奏する。

なお、導体回路をエッチングにより形成する場合には、前述した金属層は、エッチングレジストとして作用し、ファインパターンの形成に寄与する。

- なお、上記金属層の厚さは、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$ が望ましい。この理由は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の厚さとすることにより、樹脂絶縁層と導体回路間の密着性を確保でき、かつ、 $0.2\mu\text{m}$ 以下とすることにより、スパッタリングにて金属層を形成する際の応力が原因となって発生するクラックを防止できるだけでなく、導体回路形成後に不要となる導体回路間の金属層を容易にエッチング除去で

きるからである。

また、前記金属層上には、必要に応じて別の種類の金属層を形成してもよい。たとえば、層間樹脂絶縁層上にニッケル層を形成し、その上に銅層を設けること

- 5 これらの金属層は、無電解めっき、電解めっき、スパッタリング、蒸着、CVD等の方法によって形成する。

- 10 第六群の本発明において用いる樹脂基板は、一般に、セラミック基板や金属基板と異なり、反りやすい上に放熱性も悪く、蓄熱を起因とする銅のマイグレーションも発生しやすい。この点、本発明では、金属層が銅導体回路からの銅イオンのマイグレーションを防止する障壁となつて、多湿条件下でも層間の絶縁を確保
- することができる。

第六群の本発明における上記層間樹脂絶縁層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、または、これらの複合樹脂で構成することが望ましい。

- 15 熱硬化性樹脂としては、熱硬化性ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂などから選ばれる1種以上を用いることが望ましい。

- 20 熱可塑性樹脂としては、ポリメチルペンテン（PMP）、ポリスチレン（PS）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）などのエンジニアリングプラスチックなどを用いることが望ましい。

本発明においては、上記層間樹脂絶縁層として、第一群の本発明と同様のポリオレフィン系樹脂を用いることが最も好ましい。

- 25 このようなポリオレフィン系樹脂は、導体回路との密着性に優れるため、内層導体回路表面を粗化する必要がないので、平坦な導体回路を形成することができる。

また、このポリオレフィン系樹脂は、誘電率が3以下、誘電正接が0.05以下でエポキシ樹脂のそれよりも低く、高周波数の信号でも伝搬遅延がない。しかも、このポリオレフィン系樹脂は、耐熱性もエポキシ樹脂に比べて遜色がなく、はんだ熔融温度でも導体回路の剥離がみられない。その上、破壊靱性値も大きい

ため、ヒートサイクルにより導体回路と樹脂絶縁層との境界を起点とするクラックが発生することはない。

次に、第六群の本発明の多層プリント配線板を製造する方法の一例を説明する。

(1) まず、樹脂基板の表面に内層銅パターンを形成した配線基板を作製する。

5       この際、第一群の本発明または第二群の本発明に記載した方法と同様の方法を用いて配線基板を作製することができる。

(2) 前記(1)で作製した配線基板の両面に樹脂絶縁層を形成する。この樹脂絶縁層は、多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として機能する。

10       この樹脂絶縁層は、未硬化液を塗布したり、フィルム状の樹脂を熱圧してラミネートすることにより形成される。。

(3) 次に、この樹脂絶縁層に、下層の導体回路との電氣的接続を確保するための開口を設ける。

15       この開口の穿設は、レーザ光にて行う。このとき、使用されるレーザ光は、炭酸ガスレーザ、紫外線レーザ、エキシマレーザなどがある。そして、CO<sub>2</sub>レーザ光にて孔穿けした場合はデスミア処理を行う。このデスミア処理は、クロム酸、過マンガン酸塩などの水溶液からなる酸化剤を使用して行うことができ、また酸素プラズマ、CF<sub>4</sub>と酸素の混合プラズマやコロナ放電などで処理してもよい。また、低圧水銀ランプを用いて紫外線を照射することにより、表面改質することもできる。

20       特にCF<sub>4</sub>と酸素の混合プラズマは、樹脂表面に、水酸基やカルボニル基などの親水性基を導入することができ、後のCVDやPVD処理がしやすいため、有利である。

25       (4) 前記(3)で開口を設けた樹脂絶縁層の表面に、第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属(ただし、Cuを除く)、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属からなる薄い金属層を、めっき法、PVD法あるいはCVD法にて形成する。

具体的なPVD法およびCVD法としては、第一群の本発明で記載した方法等が挙げられる。

(5) 次に、前記(4)で形成した金属層上に、次工程の無電解めっき膜と同種

の金属層をスパッタリングなどによって形成する。これは、無電解めっき膜との親和性を改善するためである。具体的には、銅層をスパッタリングにより設けることが望ましい。

(6) 次に、前記(5)で形成した金属層上に無電解めっきを施す。

- 5 無電解めっきとしては銅めっきが最適である。また、無電解めっきの膜厚は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ がよい。この理由は、後に行う電解めっきの導電層としての機能を損なうことなく、エッチング除去できるようにするためである。

この無電解めっきおよび／または前記の第4 A属から第1 B族で第4～第7周期に属する金属(ただし、Cuを除く)、Al、Snから選ばれる金属の少なく

- 10 とも1種からなる薄い金属層が導体層となり、めっきリードとして機能する。

(7) 前記(6)で形成した無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。

このめっきレジストは、感光性ドライフィルムをラミネートして露光、現像処理して形成される。

- 15 (8) 次に、(7)の処理を終えた無電解めっき膜上に第4 A属から第1 B族で第4～第7周期に属する金属(ただし、Cuを除く)、Al、Snから選ばれる金属の少なくとも1種からなる金属層を、上述しためっき法、PVD法あるいはCVD法にて形成する。

この工程での前記金属層の形成は、無電解めっき法によって形成することが特に好ましい。

- 20 その後、前記無電解めっき膜および前記金属層をめっきリードとして、電解めっきを行い、導体回路の厚付け処理を行う。この処理における電解めっき膜の厚さは、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ がよい。

- (9) その後、上記めっきレジストを剥離した後、めっきレジスト直下部分の無電解めっき膜と上記金属層をエッチング処理して除去し、独立した導体回路を形成する。この工程で用いるエッチング液としては、硫酸-過酸化水素水溶液、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩水溶液、塩化第二鉄、塩化第二銅の水溶液、塩酸、硝酸、熱希硫酸などを使用することができる。

なお、このエッチング処理においては、前記金属層が、エッチングレジストと

して機能し、 $L/S = 15/15 \mu m$  ( $L/S$ とは、ライン/スペースのことである)のような独立した導体回路の形成に役立つ。

(10) さらに必要に応じて、上記導体回路の表面に、上掲の金属からなる厚さの薄い金属層を、めっき法、PVD法あるいはCVD法で形成し、さらに前記

- 5 (2) ~ (9) の工程を繰り返すことにより多層化した両面プリント配線板を得る。

なお、以上の説明では、導体回路の形成方法としてセミアディティブ法を採用したが、フルアディティブ法を採用することもできる。

- 10 このフルアディティブ法では、樹脂絶縁層表面にCVDあるいはPVD処理にて薄い金属層を形成した後、感光性ドライフィルムをラミネートするか、または液状の感光性樹脂を塗布し、露光、現像処理してめっきレジストを設け、無電解めっきにて厚付けを行い、導体回路を形成する。

- 15 あるいは、樹脂絶縁層表面にめっきレジストを形成した後、CVDあるいはPVD処理にて薄い金属層を設け、さらにめっきレジスト表面に付着したこの金属層を研磨などで除去するか、めっきレジストそのものを除去し、この金属層を触媒として無電解めっきを行い、導体回路を形成することもできる。

- 20 第七群の本発明の第一の発明の導体回路の形成方法は、少なくとも下記①~③の工程、即ち、①絶縁基板上にNi、Alなどの表面に不動態膜を形成する金属からなる第1の導体層を形成する工程、②上記第1の導体層上に、Ni、Alなどの表面に不動態膜を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層を形成する工程、③酸性エッチング液を用いて選択的エッチングを行うことにより、特定領域の第1の導体層と第2の導体層とを同時にエッチングする工程を含むことを特徴とする。

- 25 上記導体回路の形成方法では、エッチングにより、まず、表面に不動態膜を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属が溶解し、Ni、Alなどの表面に不動態膜を形成する金属が露出する。表面に不動態膜を形成する金属が露出すると、この金属とこの金属よりもイオン化傾向が小さい金属が酸性エッチング液を電解質として電池反応を起こし、Ni、Alなどの不動態膜を形成する金属が溶

解するのである。

このため、酸性エッチング液は、硫酸水溶液、塩酸水溶液または硫酸－過酸化水素混合水溶液などの溶液を使用でき、王水や硝酸などの量産に不向きな酸を使用する必要はない。

- 5      また、酸性エッチング液により、従来よりも速いエッチング速度を達成できる。

第七群の本発明において、表面に不動態膜を形成する金属は、Ni、Co、Cr、Ti、Nb、Ta、Alから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

これらの金属は、不動態膜を構成しやすく、通常の酸性エッチング液では溶解しないからである。

- 10      また、特に表面に不動態膜を形成する金属はNi、Alが望ましい。これらの金属は、樹脂との密着性に優れているからであり、プリント配線板の導体回路を形成するために最適だからである。

以下、図面をもとに説明する。説明中では表面に不動態膜を形成する金属としてNi、Alを例にする。

- 15      図28(a)～(e)は、本発明の導体回路の形成方法における各工程を模式的に示した断面図である。

第七群の本発明では、まず、絶縁基板31上にNiまたはAlからなる第1の導体層32を形成する(図28(a)参照)。

- 20      絶縁基板31の材料としては特に限定されず、セラミック等の無機材料からなる基板でも、樹脂等の有機材料からなる基板でもよいが、形成した導体層との接着性が問題となる樹脂基板を用いた場合に、基板との密着性に優れた導体層を形成することができる点から、本発明は、主に、樹脂基板を対象としている。

- 25      第1の導体層32の形成方法は特に限定されず、例えば、気相蒸着法、めっき法等が挙げられるが、樹脂基板上により密着性に優れた導体層を形成することができる点から、気相蒸着法、特にスパッタリング法が好ましい。スパッタリング法により、第1の導体層32を形成する場合には、形成された第1の導体層32が酸化されないように、減圧の不活性ガス雰囲気で行うことが望ましい。

次に、第1の導体層32が形成された絶縁基板31上に、NiまたはAlよりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層33を形成する(図28



(b) 参照)。

Ni よりもイオン化傾向が小さい金属としては、例えば、Cu、Sn、Pb 等が挙げられる。これらの金属は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。即ち、これら金属単独の層を設けてもよく、上記金属からなる複数の層を設けてもよい。

また、Al よりもイオン化傾向が小さい金属としては、例えば、Cu、Sn、Pb、Fe 等が挙げられる。これらの金属も、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

第2の導体層33の形成方法も特に限定されず、例えば、気相蒸着法、めっき法等が挙げられるが、引き続いて同じ方法を用いると、簡単に導体層を形成することができるので、第1の導体層32の形成方法と同様の方法が好ましい。従って、第1の導体層32および第2の導体層33は、スパッタリング等の気相蒸着法を用いて形成することが望ましい。

第2の導体層33を形成する際には、第1の導体層32が酸化されないように、第1の導体層32を形成した後、大気雰囲気中にさらすことなく、第2の導体層33を迅速に形成することが望ましい。

第2の導体層33を形成した後、酸性エッチング液を用いて選択的エッチングを行うことにより、特定領域の第1の導体層32と第2の導体層33とを同時にエッチングし、導体回路を形成する。

選択的エッチングの方法は、特に限定されるものではなく、例えば、上記2層からなる導体層上にエッチングレジストを形成した後、エッチングレジストが形成されていない部分をエッチングにより削除して導体回路を形成する方法をとってもよい。また、めっきレジストを形成した後、めっきレジストが形成されていない部分に電気めっき法等を用いて導体層の厚付けを行い、めっきレジストを剥離した後、めっきレジストの下に存在していた導体層をエッチングして削除することにより導体回路を形成する方法をとってもよい。

ここでは、前者の方法を用いる。なお、後者の方法については、後述するプリント配線板の製造方法において詳述する。

即ち、まず、第2の導体層33上に、フォトリソグラフィーの手法を用いてエ

エッチングレジスト 34 を形成する (図 28 (c) 参照)。この後、エッチングレジスト 34 が形成された部分以外の部分をエッチングにより削除し、導体回路を形成するものである。

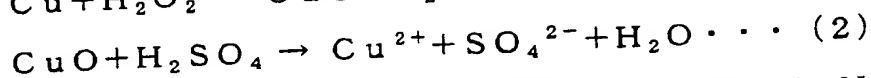
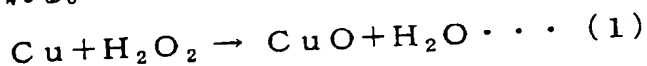
この場合、エッチングは、酸性エッチング液を用いて行うことができる。

- 5 また、この酸性エッチング液として、例えば、硫酸水溶液、塩酸水溶液または硫酸-過酸化水素混合水溶液等の通常用いられている管理のしやすい液を用いることができる。

第 1 の導体層 32 を Ni 層とし、第 2 の導体層 33 を Cu 層とし、エッチング液を硫酸-過酸化水素混合水溶液とした場合、エッチングは、以下のような機構

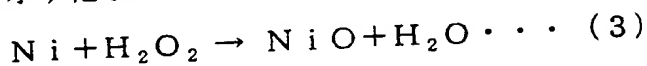
- 10 により進行する。

まず、下記の (1) および (2) で示す化学式に従って、Cu 層がエッチングされる。



- 15 Cu 層がエッチングされて Ni 層が露出すると、続いて、Ni 層のエッチングが始まる。

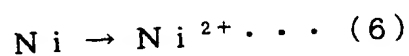
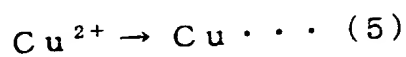
Ni 単独の層をエッチングしようとする際、一応、下記の (3) および (4) で示す化学式による反応の進行が考えられる。



- 20  $\text{NiO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \cdots (4)$

しかし、実際には、上記 (3) 式により生じた NiO と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  との反応、即ち (4) 式に記載の反応は、殆ど進行せず、このため、表面は酸化膜で覆われ、Ni 層は殆どエッチングされない。

- 一方、本発明の場合には、Cu 層と Ni 層との 2 層構造となっているため、Cu 層を陰極、Ni 層を陽極とする電池が形成され、下記の (5)、(6) 式による反応が進行する。



Cu については、上記エッチングの際の酸化反応 (イオン化反応) と電池によ

る還元反応とが可逆的に進行するが、NiはCuよりもイオン化傾向が大きい  
ため、Niについては、Ni金属がNiイオンとなる不可逆反応のみが進行し、  
その結果、Niが溶液中に溶解し、エッチングが進行することとなる。また、この  
反応では、酸化物が形成されないため、Niが不動態化して反応の進行が止まる  
5 ことはなく、反応が最後まで進行し、エッチングが完了する（図28（d）参  
照）。

この後、エッチングレジストの剥離を行うことにより、絶縁基板31上に第1  
の導体層32と第2の導体層33とからなる導体回路が形成されることになる  
（図28（e）参照）。

10 第七群の本発明の導体回路の形成方法では、NiまたはAlからなる第1の導  
体層32上に、NiまたはAlよりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の  
導体層33を形成するので、塩酸水溶液等の管理しやすい酸を用いて容易に選択  
的エッチングを行うことができる。また、絶縁基板31上にNiまたはAlから  
なる第1の導体層32を形成するので、絶縁基板31が特に樹脂基板である場合  
15 に、平滑で基板との密着性に優れた導体回路を形成することができる。

次に、第七群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法について  
説明する。

第七群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法は、絶縁基板上  
に、樹脂絶縁層と導体回路とを形成する多層プリント配線板の製造方法であって、  
20 少なくとも下記①～⑤の工程、即ち、①樹脂絶縁層上にNi、Alなどの表面に  
不動態膜を形成する金属からなる第1の導体層を形成する工程、②上記第1の導  
体層上に、Ni、Alなどの表面に不動態膜を形成する金属よりもイオン化傾向  
が小さい金属からなる第2の導体層を形成する工程、③上記第2の導体層上にめ  
っきレジストを形成する工程、④めっきレジストが形成された上記第2の導体層  
25 上に、電気めっきにより第3の導体層を形成する工程、⑤めっきレジストを剥離  
した後、酸性エッチング液を用い、めっきレジストの下に存在していた第1の導  
体層と第2の導体層とを同時にエッチングする工程を含むことを特徴とする。

第七群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法で用いる、表面  
に不動態膜を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属、および、酸性エッ

チング液は、上記導体回路の形成方法で用いるものと全く同様のものでよい。

また、上記⑤の工程におけるエッチングは、上記導体回路の形成方法の場合と同様の機構により反応が進行し、めっきレジストの下に存在していた第1の導体層と第2の導体層とが同時にエッチングされ、除去される。

- 5     なお、第七群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法においては、絶縁基板として、樹脂基板上に直接導体回路が形成された基板を使用し、その上に樹脂絶縁層と導体回路とをそれぞれ1層設けてもよく、2層以上設けてもよい。また、導体回路が形成されていない樹脂基板を使用し、その上に樹脂絶縁層と導体回路とをそれぞれ1層設けてもよく、2層以上設けてもよい。また、上記樹脂絶縁層と上記導体回路とは、樹脂基板の片面に設けてもよく、両面に設けてもよい。

以下、第七群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法の一例を、さらに詳しく説明する。

- 15     (1) まず、樹脂基板の表面に下層導体回路（内層銅パターン）を有する配線基板を作製する。

この際、第一群の本発明または第二群の本発明に記載した方法と同様の方法を用いて配線基板を作製することができる。

(2) 次に、上記(1)で作製した配線基板の両面に樹脂絶縁層を形成する。この樹脂絶縁層は、多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として機能する。

- 20     上記樹脂絶縁層は、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはこれらの複合樹脂で構成されていることが望ましい。

熱硬化性樹脂としては、熱硬化型ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂から選ばれる少なくとも1種を用いることが望ましい。

- 25     熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリメチルペンテン（PMP）、ポリスチレン（PS）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）等のエンジニアリングプラスチックを用いることが望ましい。

(3) 次に、この樹脂絶縁層（以下、層間樹脂絶縁層という）に、下層導体回路

との電氣的接続を確保するためのバイアホール用開口を設ける。

感光性樹脂の場合は、露光、現像してから熱硬化することにより、また、熱硬化性樹脂やポリオレフィン樹脂の場合は、レーザー加工することにより、上記層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口を設ける。

- 5 レーザー加工の場合に使用されるレーザー光としては、例えば、炭酸ガスレーザー、紫外線レーザー、エキシマレーザー等が挙げられる。

(4) 次に、上記した①の工程として、樹脂絶縁層上に表面に不動態膜を形成する金属、例えばNiまたはAlからなる第1の導体層を形成する。

- 10 この第1の導体層の形成方法は特に限定されるものではないが、不活性ガスの減圧雰囲気下、スパッタリングにより行うのが望ましい。上記第1の導体層の厚さは、0.01~0.5  $\mu\text{m}$ が好ましい。

これにより、上記樹脂絶縁層上に、平坦で樹脂絶縁層との密着性に優れた第1の導体層を形成することができる。

- 15 (5) 次に、上記②の工程として、上記第1の導体層に、NiまたはAlなどの表面に不動態膜を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層を形成する。

この第2の導体層の形成方法も特に限定されるものではないが、不活性ガスの減圧雰囲気下、スパッタリングにより行うのが好ましい。上記第2の導体層の厚さは、0.05~1.0  $\mu\text{m}$ が好ましい。

- 20 (6) 上記(5)で形成した第2の導体層に、上記③の工程として、めっきレジストを形成する。

このめっきレジストの形成方法は限定されるものではないが、通常、感光性ドライフィルムをラミネートした後、露光、現像処理を行うことにより形成する。

- 25 (7) 次に、上記④の工程として、無電解めっき膜をめっきリードとして電気めっきを行って第3の導体層を形成し、導体回路を厚付けする。第3の導体層(電気めっき膜)は、5~30  $\mu\text{m}$ が好ましい。

(8) 第3の導体層を形成した後、上記⑤の工程として、めっきレジストを剥離し、めっきレジストの下に存在していた第2の導体層および第1の導体層を、酸性エッチング液を用いたエッチングにより除去し、独立した導体回路とする。

酸性エッチング液としては、例えば、硫酸水溶液、塩酸水溶液または硫酸一過酸化水素混合水溶液等の管理しやすい酸を用いることができる。

- (9) さらに必要に応じて、導体回路表面上に、めっき法、気相蒸着法（PVD法）あるいは化学蒸着法（CVD法）によりNi層を形成し、続いて上記（2）
- 5 ～（8）の工程を繰り返すことにより多層化したプリント配線板を製造する。

第八群の本発明の第一の発明の金属膜の形成方法は、ニッケル膜上に存在する酸化膜を、2.0～10.0モル／lの濃度を有する還元性酸の水溶液により除去した後、前記ニッケル膜の表面に他の金属膜を形成することに特徴がある。

- 10 このような第八群の本発明の第一の発明の構成によれば、上記濃度の還元性酸を使用することにより、ニッケル膜上に形成された酸化膜を完全に除去することができるので、その上に他の金属膜を形成すると、2つの金属層が酸化膜を介することなく、直接、接触することとなり、そのため、密着性に優れた導体層を有する導体回路を形成することができる。

- 15 上記ニッケル膜は、絶縁性基板や金属層上に形成されてなる。前記絶縁基板の材料としては特に限定されず、セラミック等の無機材料からなる基板でも、樹脂等の有機材料からなる基板でもよい。また、金属層としては、銅製の導体回路などを使用できる。

- また、ニッケル膜の形成方法は特に限定されず、例えば、気相蒸着法、めっき法等が挙げられるが、ニッケル膜を形成した後、このニッケル膜が空気中あるいは酸化性の雰囲気中にさらされるような条件の場合に、表面に酸化膜が形成されやすい。従って、このような場合に本発明を適用することができ、上記濃度の還元性酸の水溶液を用いて表面の酸化膜を完全に除去することができる。
- 20

- ニッケル膜が形成される部分は特に限定されず、絶縁基板に直接形成されていてもよく、他の金属膜が形成された上に形成されていてもよい。また、絶縁基板上に金属膜と樹脂絶縁層とが1層または2層以上形成され、これらの上にニッケル膜が形成されていてもよい。
- 25

また、ニッケル膜上に形成される他の金属膜としては、後述するようにCu-Ni-Pからなる合金粗化層あるいは金を用いることができる。

上記還元性酸の水溶液としては特に限定されるものではないが、例えば、塩酸、フッ酸等が挙げられる。これらのなかでは、取り扱いや管理が簡単な点から塩酸が好ましい。

5    なお、このニッケル膜上に形成された酸化膜は、通常これらの除去に用いられる硫酸、りん酸等の酸化性の酸によって除去することは困難である。

使用する還元性酸の水溶液の濃度は、2.0～10.0モル/lである。

上記還元性酸の水溶液の濃度が2.0モル/l未満であると、ニッケル膜上の酸化膜を完全に除去することが困難であり、また、10.0モル/lを超えるとニッケル膜が溶解してしまい、酸化膜を除去できないからである。

10    好ましい還元性酸の水溶液の濃度は、4.0～6.0モル/lである。

また、上記還元性酸の水溶液の温度は、20～40℃が好ましく、上記還元性酸の水溶液をニッケル膜に接触させる時間は、1～5分が好ましい。

15    上記還元性酸の水溶液の温度が20℃未満と酸化膜を完全に除去することが困難になり、また40℃を超えるとニッケル膜が溶解してしまい、酸化膜を除去できないからである。

上記還元性酸の水溶液に浸漬する時間が1分未満であると、酸化膜を完全に除去することが困難となり、一方、上記還元性酸の水溶液に浸漬する時間は5分で充分であるため、それ以上の時間浸漬するのは、効率上好ましくない。

20    酸化膜を除去した後、ニッケル膜上に形成する他の金属の種類は、特に限定されるものではなく、Cu-Ni-P合金等のニッケルと他の金属との合金、Au、Cu等が挙げられる。

25    このように、上記ニッケル膜上に他の金属膜を形成する工程が含まれ、形成したニッケル膜上に酸化膜が形成されやすい金属膜の形成方法であれば、どのような方法であっても本発明の方法を適用することができ、例えば、下記するプリント配線板の製造方法における粗化層の形成工程で、導体回路にニッケル膜を設けた後、Cu-Ni-Pからなる合金粗化層を設ける場合に適用されるほか、ハンダバンプを形成する前の工程において、ハンダバンプを形成するための金属層として、ニッケル膜上にAu膜を形成する際にも適用される。

次に、第八群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法について

説明する。

- 第八群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法は、①下層導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層を設け、該層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口を設ける工程、②前記層間樹脂絶縁層上に金属膜を形成する工程、③
- 5 前記金属膜上にめっきレジストを形成する工程、④電気めっきを施した後、ニッケル膜を形成して前記めっきレジストの間に電気めっき膜およびニッケル膜を形成する工程、⑤前記めっきレジストを除去した後、前記めっきレジストの下に存在していた前記金属膜をエッチング除去して上層導体回路およびバイアホールを形成する工程、および、⑥前記上層導体回路上にCu-Ni-P合金からなる粗
- 10 化層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、

前記⑤の工程を終了した後、前記ニッケル膜上に存在する酸化膜を、2.0～10.0モル/lの濃度を有する還元性酸の水溶液により除去することに特徴がある。

- このような第八群の本発明の構成によれば、上記濃度の還元性酸を使用することにより、前記ニッケル膜上に存在する酸化膜を完全に除去することができるので、その上にCu-Ni-P合金粗化層を形成すると、2つの金属層が酸化膜を介することなく、直接、接触することとなり、そのため、下層のニッケル膜等との密着性に優れた粗化層を形成することができる。
- 15

- 第八群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板においては、樹脂基板として、樹脂基板上に直接導体回路が形成された基板を使用し、その上に樹脂絶縁層と導体回路とをそれぞれ1層設けてもよく、2層以上設けてもよい。また、導体回路が形成されていない樹脂基板を使用し、その上に樹脂絶縁層と導体回路とをそれぞれ2層以上設けてもよい。また、上記樹脂絶縁層と上記導体回路とは、樹脂基板の片面に設けてもよく、両面に設けてもよい。
- 20

- 以下、第八群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板を製造する方法の一例を説明する。
- 25

(1) まず、樹脂基板の表面に下層導体回路を有する配線基板を作製する。

この際、第一群の本発明または第二群の本発明に記載した方法と同様の方法を用いて配線基板を作製することができる。



(2) 上記(1)で作製した下層導体回路を有する配線基板の両面に樹脂絶縁層を形成する。この樹脂絶縁層は、多層プリント配線板の層間樹脂絶縁層として機能する。

- 上記樹脂絶縁層(以下、層間樹脂絶縁層という)を構成する材料としては、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂またはこれらの複合樹脂等が挙げられる。
- 5 第八群の本発明では、上記層間樹脂絶縁層として無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸または酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸あるいは酸化剤の溶液で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、この接着剤層の表面に蛸つぼ状の
- 10 アンカーからなる粗化面を形成できるからである。

- 上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒子径が相対的に大きな粒子と平均粒子径が相対的に小さな粒子を混合した粒子が望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。
- 15

- 使用できる耐熱性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂との複合体等が挙げられる。複合させる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエーテルスルホン(PES)等が挙げられる。また、酸や酸化剤の溶液に溶解する耐熱性樹脂粒子としては、例えば、エポキシ樹脂(特にアミン系硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂がよい)、アミノ樹脂等が挙げられる。
- 20

(3) 次に、形成した層間樹脂絶縁層に、下層導体回路との電氣的接続を確保するためにバイアホール用開口を設ける。

- 上記無電解めっき用接着剤を用いた場合は、露光、現像してから熱硬化することにより、また、熱硬化性樹脂を用いた場合は、熱硬化したのちレーザー加工することにより、上記層間樹脂絶縁層にバイアホール用の開口を設ける。
- 25

(4) 次に、上記層間樹脂絶縁層の表面を粗化する。上記無電解めっき用接着剤を用いた場合、上記層間樹脂絶縁層の表面に存在する酸や酸化剤に可溶性の樹脂粒子を酸または酸化剤によって溶解除去し、無電解めっき用接着剤層の表面を粗

化する。

- ここで、上記酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸等の鉱酸；蟻酸、酢酸等の有機酸等が挙げられるが、特に有機酸を用いることが望ましい。有機酸を用いると、粗化处理の際、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。

一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウム等）の水溶液を用いることが望ましい。

(5) 次に、層間樹脂絶縁層表面を粗化した配線基板に触媒核を付与する。

- 触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイド等を用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムが好ましい。

- (6) 次に、触媒核を付与した層間樹脂絶縁層の表面に無電解めっきを施し、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する。無電解めっき膜の厚さは、0.5～5 μmが好ましい。

次に、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。

(7) 次に、めっきレジスト非形成部に5～20 μmの厚さの電気めっきを施し、上層導体回路およびバイアホールを形成する。

- また、電気めっき後に、電解ニッケルめっき、無電解ニッケルめっき、もしくはスパッタから選ばれるいずれか少なくとも1の方法により、ニッケル膜を形成する。上記ニッケル膜上には、Cu-Ni-Pからなる合金めっきが析出しやすいからである。また、ニッケル膜はメタルレジストとして作用するため、この後のエッチング工程でも過剰エッチングを防止するという効果を奏する。

ここで、上記電気めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましい。

- さらに、めっきレジストを除去した後、そのめっきレジストの下に存在していた無電解めっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶液からなるエッチング液で溶解除去し、独立した上層導体回路とする。

(8) 次に、前記無電解ニッケルめっき膜上に存在する酸化膜を、2.0～10.

0モル/lの濃度を有する還元性酸の水溶液により除去する。上記硫酸と過酸化水素の混合液等のエッチング液では、ニッケル膜上の酸化膜を除去することができないからである。

- (9) 次に、酸化膜が除去された基板をめっき液に浸漬し、上記上層導体回路の上に多孔質なCu-Ni-P合金粗化層を形成する。

(10) 次に、この基板上に層間樹脂絶縁層として、例えば、無電解めっき用接着剤の層を形成する。

(11) さらに、上記(3)～(9)の工程を繰り返して上層の上層導体回路を設け、例えば、片面3層の6層両面多層プリント配線板を得る。

10

- 第九群の本発明の多層プリント配線板は、下層導体回路が設けられた基板上に、層間樹脂絶縁層と上層導体回路とが順次積層形成され多層化された多層プリント配線板であって、少なくとも上記下層導体回路（以下、単に導体回路という。なお、後述する金属層は、上層導体回路に形成されていてもよいため、以下の説明
- 15 では、格段のことわりの無いかぎり導体回路に下層導体回路、上層導体回路の両方を含むものとする）の表面には、イオン化傾向がスズと同じかそれより大きく、アルミニウムと同じかそれより小さい金属および貴金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層が形成され、その金属層上にCu-Ni-P合金等からなる粗化層が形成されていることに特徴がある。

- 20 このような第九群の本発明の構成によれば、上記導体回路の表面には、イオン化傾向がスズと同じかそれより大きく、アルミニウムと同じかそれより小さい金属および貴金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層が形成されているため、導体回路表面の粗化層が露出した基板を酸等により処理する際に、導体回路を構成する銅とCu-Ni-P合金等の粗化層との間の局部電池反応が
- 25 抑制され、導体回路の溶解が阻止される。

また、特に、上記金属層の表面には、めっきにより粗化層を形成する際に、Cu-Ni-P合金等の金属が析出しやすく、めっき液が劣化しても、めっきの未析出は生じず、確実に導体回路上にCu-Ni-Pからなる針状または多孔質状の合金等の粗化層を形成することができる。

さらに、上記金属層は、銅からなる導体回路のエッチングマスクとしても機能するため、導体回路の過剰エッチングを防止することができる。

- 上記金属層は、導体回路の上面または上面および側面に形成される。なお、上記金属層及び粗化層は、全ての導体回路に形成される必要はない。従って、例えば、最上層の導体回路には、上記金属層及び粗化層が形成されない場合もある。

上記金属層に用いられる金属としては、上記したアルミニウム、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、スズのほかに、例えば、金、銀、白金、パラジウム等の貴金属が挙げられる。従って、上記金属層には、上記金属及び上記貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属を用いることができる。

- 上記金属層の厚さは、0.1～3  $\mu\text{m}$ が望ましい。0.1  $\mu\text{m}$ 未満では、局部電池反応が抑制できず、3  $\mu\text{m}$ よりも厚い場合は、導体回路自体の厚さが厚くなってしまい、層間樹脂絶縁層も厚くなるため、小さな直径のビアホールを形成することが困難になる。層間樹脂絶縁層の厚さが薄い方が、小さな直径のビアホールを形成しやすいからである。

- Cu-Ni-Pからなる針状または多孔質状の合金等の粗化層は、その全体の厚さが1～7  $\mu\text{m}$ であることが望ましい。

上記厚さにした場合、層間樹脂絶縁層の間隔、および、導体回路の間隔を従来の多層プリント配線板に比べて小さく設定することができ、多層プリント配線板の高密度化及び軽量化を図ることができるからである。

- Cu-Ni-P合金等の粗化層の形状は、針状または多孔質状が好ましい。上記粗化層をめっき処理により形成する際、上記粗化層の形状は、界面活性剤の種類等により変化するが、針状または多孔質状の粗化層を形成できる条件を選択する必要がある。

- 第九群の本発明では、粗化層として、Cu-Ni-Pからなる針状または多孔質状の合金以外に、Cu-Ce-Pからなる凹凸めっきや銅コブめっきを形成することができる。

銅コブめっきを形成する場合、めっき液として、例えば、22～38 g/lの銅化合物、10～20 g/lの錯化剤、150～250 g/lのピロリン酸塩、5～10 g/lの硝酸塩、1～3 g/lのアンモニア、10～25 g/lのオル

ソリン酸塩を含む水溶液を使用することができる。錯化剤は、EDTAやロッシェル塩等を使用することができる。

第九群の本発明では、Cu-Ni-P合金の粗化層の表面には、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属、または、貴金属からなる被覆層

- 5 (以下、粗化層被覆層という) が形成されていることが好ましい。また、この粗化層被覆層の厚さは、0.1~2  $\mu\text{m}$  が好ましい。

これらの金属の粗化層被覆層が形成されることにより、電解質溶液と粗化層との直接の接触を防止することができる。また、これら金属層自体が酸化され、緻密な酸化膜が形成されるため、粗化層や導体回路の溶解を防止することができる。

- 10 イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属としては、例えば、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマス等が挙げられる。また、上記貴金属としては、例えば、金、銀、白金、パラジウム等が挙げられる。従って、上記粗化層被覆層には、上記金属および上記貴金属から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。これら
- 15 の金属のうちでは、特にスズが好ましい。スズは、無電解置換めっきにより薄い層を形成することができ、粗化層の凹凸に沿って析出形成させることができるからである。

- 上記金属としてスズを用いる場合には、ホウフッ化スズ-チオ尿素液または塩化スズ-チオ尿素を含む液を使用する。この場合、Cu-Snの置換反応により
- 20 0.1~2  $\mu\text{m}$  程度のSn層が形成される。また、貴金属を用いる場合には、スパッタや蒸着などの方法や簡単な置換タイプのめっき液によりめっき処理する方法等を採用することができる。

第九群の本発明において導体回路表面に形成する金属層は、電気めっき、無電解めっき、スパッタリング、蒸着法などにより形成することができる。

- 25 無電解ニッケルめっきを施す際、電気ニッケルめっきを施す際、無電解スズめっきを施す際、無電解コバルトめっきを施す際および無電解パラジウムめっきを施す際には、第三群の本発明と同様の方法を使用することができる。

電解クロムめっきを施す際には、250~350 g/lの無水クロム酸、12~20 g/lのケイフッ化ナトリウムおよび0.1~0.5 g/lの硫酸を含む

水溶液をめっき浴とし、このめっき浴に基板を浸漬した後、 $10 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ の電流密度で通電すればよい。

また、アルミニウムからなる上記金属層を形成する際には、めっきを施すことが困難であるため、スパッタリングで上記金属層を形成する。

- 5 無電解亜鉛めっきを施す際には、 $100 \sim 800 \text{ g/l}$ の水酸化ナトリウムおよび $50 \sim 200 \text{ g/l}$ の酸化亜鉛を含む水溶液を使用し、常温でめっき処理を施す。

- 電気鉄めっきを施す際には、 $100 \sim 400 \text{ g/l}$ の硫酸第一鉄および $50 \sim 200 \text{ g/l}$ の硫酸アモニウムを含む水溶液をめっき浴とし、このめっき浴に  
10 基板を浸漬した後、 $6 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ の電流密度で通電すればよい。

次に、第九群の本発明において、導体回路の表面にCu-Ni-P合金のめっき層等を析出成長させ、粗化層を形成するためのめっき方法について説明する。

- 第九群の本発明では、下層導体回路が形成された基板を、例えば、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩、アセチレン含有ポリオキシエチレン系  
15 界面活性剤からなるめっき水溶液中に浸漬し、基板に振動または揺動を与える方法により、または、金属イオンを供給せしめることにより、Cu-Ni-Pからなる針状または多孔質状の合金を析出成長させ、被覆層と粗化層で構成した合金の粗化層を形成する。なお、めっき水溶液は、銅イオン濃度、ニッケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度、錯化剤濃度が、それぞれ $0.007 \sim 0.160 \text{ mol/l}$ 、 $0.001 \sim 0.023 \text{ mol/l}$ 、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mol/l}$ 、 $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/l}$ となるように調整しておくことが望ましい。  
20

上記錯化剤としては、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、EDTA、クワドロール、グリシン等が挙げられる。

- アセチレン含有ポリオキシエチレン系界面活性剤としては、上記の(2)式または(3)式のような構造を有するものを使用することが最適である。このような界面活性剤としては、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール等のアルキンジオール等が挙げられる。これらの市販品としては、例えば、日信化学工業製のサーフィノール104(多孔質状)、同440、同465、同485(い  
25

ずれも針状)等が挙げられる。

このような無電解めっき液から析出するCu-Ni-P合金は、その表面は、針状あるいは多孔質状になる。多孔質合金の場合は、その微孔の数は、 $1\text{ cm}^2$  当たり100,000~1,000,000の範囲内にあり、一般には、3,000,000~300,000,000の範囲に含まれるものである。また、その微孔の径は、0.01~100  $\mu\text{m}$ の範囲内、一般には0.1~10  $\mu\text{m}$ の範囲に含まれるものである。

第九群の本発明の多層プリント配線板では、上記導体回路上に形成する層間樹脂絶縁層として無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。この無電解めっき用接着剤は、硬化処理された酸または酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。酸あるいは酸化剤の溶液で処理することにより、耐熱性樹脂粒子が溶解除去されて、この接着剤層の表面に蛸つぼ状のアンカーからなる粗化面を形成できるからである。

上記無電解めっき用接着剤において、特に硬化処理された上記耐熱性樹脂粒子としては、(1)平均粒径が10  $\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、(2)平均粒子径が相対的に大きな粒子と平均粒子径が相対的に小さな粒子を混合した粒子が望ましい。これらは、より複雑なアンカーを形成できるからである。

使用できる耐熱性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂との複合体等が挙げられる。複合させる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエーテルスルホン(PES)等が挙げられる。また、酸や酸化剤の溶液に溶解する耐熱性樹脂粒子としては、例えば、エポキシ樹脂(特にアミン系硬化剤で硬化させたエポキシ樹脂がよい)、アミノ樹脂が挙げられる。

また、第九群の本発明で使用するソルダーレジストとしては、例えば、エポキシ樹脂アクリレートおよびイミダゾール硬化剤からなるものが挙げられる。

次に、第九群の本発明の多層プリント配線板を製造する一方法について説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターン(下層導体回路)を形成した配線基板を作製する。

このコア基板への下層導体回路の形成は、銅張積層板をエッチングすることにより行うか、または、以下の方法により行う。即ち、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、セラミック基板、金属基板等の基板上に無電解めっき用接着剤の層を形成し、続いて、この接着剤層表面を粗化した後、電解めっきにより導体層を

5 形成し、この導体層をエッチングして下層導体回路を形成する。

なお、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介して表面と裏面の配線層が電氣的に接続されている。

また、スルーホールおよびコア基板の下層導体回路間には樹脂が充填され、平滑性が確保されていてもよい。

10 特に第九群の本発明では、コア基板の下層導体回路表面、スルーホールのランド表面には、前述したようにアルミニウム、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、スズおよび貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層、その金属層上に針状又は多孔質状のCu-Ni-P合金等からなる粗化層を形成する。さらに、必要に応じて、上記粗化層上に、前述した粗化層被覆層を形成する。

15 (2) 次に、上記(1)で作製した配線基板の上に、層間樹脂絶縁層を形成する。特に本発明では、層間樹脂絶縁層の材料として前述した無電解めっき用接着剤を用いることが望ましい。

(3) 形成した無電解めっき用接着剤層を乾燥した後、必要に応じてバイアホール用の開口を設ける。感光性樹脂の場合は、露光、現像してから熱硬化することにより、また、熱硬化性樹脂の場合は、熱硬化したのちレーザー加工することにより、上記層間樹脂絶縁層にバイアホール用の開口を設ける。

20 (4) 次に、硬化した上記無電解めっき用接着剤層(層間樹脂絶縁層)の表面に存在する酸や酸化剤に可溶性の樹脂粒子を酸または酸化剤によって溶解除去し、無電解めっき用接着剤層の表面を粗化する。

25 ここで、上記酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸等の鉱酸；蟻酸、酢酸等の有機酸等が挙げられるが、特に有機酸を用いることが望ましい。有機酸を用いると、粗化处理の際、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。

一方、上記酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩(過マンガン酸カリウ



ム等)の水溶液を用いることが望ましい。

(5) 次に、層間樹脂絶縁層表面を粗化した配線基板に触媒核を付与する。

- 触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイド等を用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を
- 5 固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムが好ましい。

(6) 次に、触媒核を付与した層間樹脂絶縁層の表面に無電解めっきを施し、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する。無電解めっき膜の厚さは、0.5～5  $\mu$ mが好ましい。

- 10 次に、無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。

(7) 次に、めっきレジスト非形成部に5～20  $\mu$ mの厚さの電気めっきを施し、上層導体回路およびバイアホールを形成する。

ここで、上記電気めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましい。

- さらに、金属層および無電解めっき膜をエッチングする際のレジスト層として
- 15 のアルミニウム、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を形成する。

- さらに、めっきレジストを除去した後、そのめっきレジストの下に存在していた無電解めっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶液からなるエッチング液で溶解除去し、独立した導体回路と
- 20 する。

銅等からなる上層導体回路は、アルミニウム、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、スズおよび貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層がレジスト層として形成されているためエッチングされない。

- なお、アルミニウム、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、スズおよび貴
- 25 金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層は、独立した上層導体回路およびバイアホールを設けた後、上層導体回路およびバイアホールの上面および側面に形成してもよい。

(8) ついで、アルミニウム、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、スズおよび貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層が形成された上層

導体回路の上にCu-Ni-P合金等からなる粗化層を形成する。

上記金属層の表面は、酸化還元反応が生じやすいため、Cu-Ni-Pからなる合金めっき等が析出しやすい。

- (9) 次に、Cu-Ni-P合金の粗化層の表面には、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属または貴金属からなる粗化層被覆層を形成する。

(10) この後、上記粗化層被覆層が形成された基板の上に層間樹脂絶縁層として、無電解めっき用接着剤の層を形成する。

(11) さらに、上記(3)～(10)の工程を繰り返して上層の上層導体回路を設け、例えば、片面3層の6層両面多層プリント配線板を得る。

- 10 上記(3)～(10)の工程中、バイアホール用の開口を設けた後、表面をクロム酸で粗化するが、クロム酸処理でも導体回路の溶解を防止できる。

- 15 なお、以上の説明は、セミアティティブ法と呼ばれる方法により多層プリント配線板を製造する例であるが、無電解めっき用接着剤層を粗化した後、触媒核を付与し、めっきレジストを設けて、無電解めっきを行い導体回路を形成する、いわゆるフルアディティブ法にも適用することが可能である。

- 20 第十群の本発明の多層プリント配線板の製造方法は、導体回路を形成した後粗化処理を施して導体回路上に粗化面を形成し、上記粗化面を有する導体回路を層間樹脂絶縁層により被覆した後バイアホール用開口を形成する工程を繰り返すことにより絶縁性基板上に層間樹脂絶縁層を挟んだ複数層からなる導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、

導体回路上に粗化面を形成した後、酸化処理を施すことにより、上記粗化面の表面全体に酸化膜を形成し、その後、層間樹脂絶縁層を形成することに特徴がある。

- 25 第十群の本発明の構成によれば、導体回路上に粗化面を形成した後、基板を加熱処理する等の簡単な方法で、これらの表面全体に酸化膜を形成することができ、多層プリント配線板の製造工程を簡略化することができ、しかも、下層の導体回路との密着性に優れたバイアホールを形成することができ、バイアホールと導体回路との接続信頼性が十分に確保された多層プリント配線板を製造する

ことができる。

図49(a)～(c)は、本発明における酸化膜の形成工程を示す断面図であり、図50(a)～(c)は、従来における酸化膜の形成工程を示す断面図である。

第十群の本発明では、図49に示すように、導体回路105上に粗化層111を形成した後(図49(a)参照)、粗化層111(粗化面)の表面全体に酸化膜118を形成し(図49(b)参照)、その後層間樹脂絶縁層102およびバイアホール106を形成する(図49(c)参照)。

上記工程により形成された酸化膜118は、層間樹脂絶縁層102で被覆される部分および層間樹脂絶縁層102から露出する部分の全てを覆っており、粗化液が接触しても局部電池反応が発生しない。このため、酸化剤等に対して耐食性を有し、後工程における酸洗浄等において酸性溶液等と導体回路表面が接触した場合にも、導体回路105の表面(粗化層)が溶解して、ボイド等が発生することはない。

なお、従来でも、導体回路105上に粗化層111を形成した後(図50(a)参照)、この導体回路105上に層間樹脂絶縁層102を形成し、バイアホール用開口106を設け(図50(b)参照)、層間樹脂絶縁層102を完全に硬化させるために150℃で熱硬化させる場合があった。

しかしながら、このような層間樹脂絶縁層102を硬化させる際の加熱では、バイアホール用開口106のみが酸化されて酸化膜118が形成されるため、粗化液が層間樹脂絶縁層102から浸透すると、酸化膜118と導体回路105との間で局部電池が生じ、ボイド119が発生してしまう(図50(c)参照)。

導体回路上に粗化面を形成する方法としては特に限定されるものではなく、エッチング処理、黒化還元処理、めっき処理等が挙げられる。

上記エッチング処理方法としては、例えば、第二銅錯体および有機酸からなるエッチング液を酸素共存化で作用させる方法が挙げられ、めっき処理方法としては、例えば、無電解めっきによりCu-Ni-P合金からなる針状または多孔質状の粗化層を形成する方法等が挙げられる。

上記めっき処理やエッチング等の方法によりに導体回路上に粗化面を形成した後、上記粗化面の表面に酸化膜を形成する方法としては特に限定されず、酸化剤等を含む溶液を導体回路表面と接触させる方法を用いてもよいが、上記工程を経

た基板を、大気雰囲気下、 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で10分～3時間加熱することにより酸化処理を施し、上記粗化面の表面全体に酸化膜を形成する方法が、簡単であり、緻密な酸化膜を形成することができる点から望ましい。

- 酸化処理の温度は、 $130 \sim 160^{\circ}\text{C}$ がより望ましく、酸化処理の時間は、1  
5 0～180秒がより望ましい。

上記酸化処理により、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度の厚さの酸化膜がその表面に形成され、粗化面の形状は、殆どそのまま維持される。

- また、この酸化膜は、酸化剤等に対して耐食性を有するため、導体回路の表面にSn等の金属の被覆層を設けなくても、後工程において基板を酸洗浄する際や、  
10 バイアホール用開口を設けた層間樹脂絶縁層表面をクロム酸等で粗化処理する際に、導体回路表面が溶解して、ボイド等が発生することはない。

従って、表面に酸化膜が形成された導体回路上に、該導体回路との密着性に優れた層間樹脂絶縁層を形成することができる。

- また、この層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口を形成した後、バイアホール  
15 を形成すると、形成されるバイアホールは、下の導体回路との密着性に優れたものとなる。

- 第十群の本発明の多層プリント配線板は、その表面が粗化面により構成される導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層が形成され、上記層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口が形成され、さらに、上記バイアホール用開口に導電体が  
20 形成されてバイアホールを構成してなる多層プリント配線板において、

上記粗化面により構成される導体回路表面には、上記酸化膜からなる被覆層が形成されていることに特徴がある。

- 第十群の本発明の構成によれば、上記粗化面により構成される導体回路表面には、上記酸化膜からなる被覆層が形成されており、この酸化膜は導体回路表面の  
25 全体が酸化されて形成されたものであるもので、緻密であり、この酸化膜を有する導体回路上にバイアホールを形成しても、酸化膜が剥離することはない。

従って、この導体回路上に形成されたバイアホールは、該導体回路との密着性に優れ、ヒートサイクル等の温度の変化に対しても耐久性を有し、剥離等が発生することはない。

- 30 次に、第十群の本発明の多層プリント配線板を製造する方法をセミアディティ

ブ法を例にとり説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターン（下層導体回路）が形成された基板を作製する。

- このコア基板に対する導体回路を形成する際には、銅張積層板を特定パターン
- 5 状にエッチングする方法、ガラスエポキシ基板、ポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この無電解めっき用接着剤層表面を粗化して粗化面とした後、無電解めっきを施す方法、または、上記粗化面全体に無電解めっきを施し、めっきレジストを形成し、めっきレジスト非形成部分に電解めっきを施した後、めっきレジストを除去し、エッチング処理を行って、電解めっき膜と無電解めっき膜からなる導体回路を形成する方法
- 10 (セミアディティブ法) などを用いることができる。

- 通常、基板上に導体回路を形成した後、スルーホールおよびコア基板の導体回路間にビスフェノールF型エポキシ樹脂などの低粘度の樹脂充填剤を充填した後、樹脂層および導体回路を研磨することにより樹脂層と導体回路との平滑性を確保
- 15 するが、上記樹脂充填剤を充填する前に導体回路の表面に、粗化面を形成する。

なお、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介して表面と裏面の配線層が電氣的に接続されていてもよい。

上記粗化面は、研磨処理、エッチング処理、黒化還元処理およびめっき処理のうちのいずれかの方法により形成されることが望ましい。

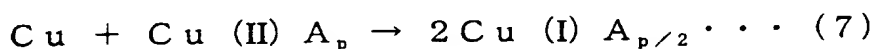
- 20 これらの処理のうち、黒化還元処理を行う際には、 $\text{NaOH}$  (20 g/l)、 $\text{NaClO}_2$  (50 g/l)、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (15.0 g/l) を含む水溶液からなる黒化浴（酸化浴）、および、 $\text{NaOH}$  (2.7 g/l)、 $\text{NaBH}_4$  (1.0 g/l) を含む水溶液からなる還元浴を用いて粗化面を形成する方法が望ましい。

- 25 また、めっき処理により粗化層を形成する際には、硫酸銅 (1~40 g/l)、硫酸ニッケル (0.1~6.0 g/l)、クエン酸 (10~20 g/l)、次亜リン酸ナトリウム (10~100 g/l)、ホウ酸 (10~40 g/l)、界面活性剤（日信化学工業社製、サーフィノール465） (0.01~10 g/l) を含む  $\text{pH}=9$  の無電解めっき浴にて無電解めっきを施し、 $\text{Cu-Ni-P}$  合金
- 30 からなる粗化層を形成する方法が望ましい。

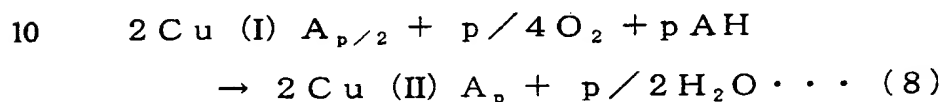
この範囲で析出する被膜の結晶構造は針状構造になるため、アンカー効果に優れるからである。この無電解めっき浴には上記化合物に加えて錯化剤や添加剤を加えてもよい。

- 上記エッチング処理方法としては、第二銅錯体および有機酸を含むエッチング液を酸素共存化で作用させ、導体回路表面を粗化する方法が挙げられる。

この場合、下記の式(7)および式(8)の化学反応によりエッチングが進行する。



↓



(式中、Aは錯化剤(キレート剤として使用)、pは配位数を示す。)

- 上記第二銅錯体としては、アゾール類の第二銅錯体が望ましい。このアゾール類の第二銅錯体は、金属銅等を酸化する酸化剤として作用する。アゾール類としては、例えば、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールが挙げられる。これらのなかでも、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール等が望ましい。上記エッチング液中のアゾール類の第二銅錯体の含有量は、1～15重量%が望ましい。溶解性および安定性に優れ、また、触媒核を構成するPdなどの貴金属をも溶解させることができるからである。

- また、酸化銅を溶解させるために、有機酸をアゾール類の第二銅錯体に配合する。上記有機酸の具体例としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、アクリル酸、クロトン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、安息香酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、スルファミン酸等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- エッチング液中の有機酸の含有量は、0.1～30重量%が望ましい。酸化された銅の溶解性を維持し、かつ溶解安定性を確保することができるからである。上記式(8)に示したように、発生した第一銅錯体は、酸の作用で溶解し、酸素と結合して第二銅錯体となって、再び銅の酸化に寄与する。

銅の溶解やアゾール類の酸化作用を補助するために、ハロゲンイオン、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン等を上記エッチング液に加えてもよい。また、塩酸、塩化ナトリウム等を添加することにより、ハロゲンイオンを供給することができる。エッチング液中のハロゲンイオンの含有量は、0.01~20重量%が望ましい。形成された粗化面と層間樹脂絶縁層との密着性に優れるからである。

エッチング液を調製する際には、アゾール類の第二銅錯体と有機酸（必要に応じてハロゲンイオンを有するものを使用）を、水に溶解する。また、上記エッチング液として、市販のエッチング液、例えば、メック社製、商品名「メック エッチボンド」を使用する。上記エッチング液を用いた場合のエッチング量は1~10 $\mu$ mが望ましい。エッチング量が10 $\mu$ mを超えると、形成された粗化面とバイアホール導体との接続不良を起こし、一方、エッチング量が1 $\mu$ m未満では、その上に形成する層間樹脂絶縁層との密着性が不十分となるからである。

上記方法により形成した粗化面は、通常、側面を残して研磨され、樹脂層と導体回路との平滑性が確保される。

この後、再び導体回路に粗化処理を施すが、この際には、上述した方法、すなわち研磨処理、エッチング処理、黒化還元処理およびめっき処理のうちのいずれかの方法により粗化面を形成することが望ましい。

なお、導体回路に粗化面を形成した後、研磨処理を施すことなく、層間樹脂絶縁層を形成してもよい。

(2) 次いで、上記(1)の工程を経た基板を加熱装置に入れ、大気雰囲気下、100~200℃で10分~3時間加熱することにより酸化処理を施し、エッチングにより形成された導体回路の粗化面、または、めっき等により形成された導体回路上の粗化層の表面に酸化膜を形成する。

(3) 次に、上記(2)で作製した基板の上に、有機溶剤を含む粗化面形成用樹脂組成物を塗布、乾燥して粗化面形成用樹脂組成物の層を設ける。

上記粗化面形成用樹脂組成物は、酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して難溶性の未硬化の耐熱性樹脂マトリックス中に、酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して可溶性の物質が分散されたものが望ましい。

なお、本発明で使用する「難溶性」「可溶性」という語は、同一の粗化液に同一時間浸漬した場合に、相対的に溶解速度の早いものを便宜上「可溶性」といい、相対的に溶解速度の遅いものを便宜上「難溶性」と呼ぶ。

上記耐熱性樹脂マトリックスとしては、例えば、熱硬化性樹脂や熱硬化性樹脂  
5 (熱硬化基の一部を感光化したものも含む) と熱可塑性樹脂との複合体などを使用することができる。

上記熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、熱硬化性ポリオレフィン樹脂などが挙げられる。また、上記熱硬化性樹脂を感光化する場合は、メタクリル酸やアクリル酸などを用い、熱硬化基を  
10 (メタ) アクリル化反応させる。特にエポキシ樹脂の(メタ) アクリレートが最適である。

上記エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などを使用することができる。

上記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン  
15 ン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミドなどを使用することができる。

上記酸、アルカリおよび酸化剤から選ばれる少なくとも1種からなる粗化液に対して可溶性の物質は、無機粒子、樹脂粒子、金属粒子、ゴム粒子、液相樹脂および液相ゴムから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

20 上記無機粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、ドロマイトなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記アルミナ粒子は、フッ酸で溶解除去することができ、炭酸カルシウムは塩酸で溶解除去することができる。また、ナトリウム含有シリカやドロマイトはアルカリ水溶液で溶解除去することができる。  
25

上記樹脂粒子としては、例えば、アミノ樹脂(メラミン樹脂、尿素樹脂、グアニミン樹脂など)、エポキシ樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂など挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、上記エポキシ樹脂は、酸や酸化剤に溶解するものや、これらに難溶解性のものを、オリゴマーの種類や硬化剤を選択することにより任意に製造すること  
30



ができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂をアミン系硬化剤で硬化させた樹脂はクロム酸に非常によく溶けるが、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂をイミダゾール硬化剤で硬化させた樹脂は、クロム酸には溶解しにくい。

- 上記樹脂粒子は予め硬化処理されていることが必要である。硬化させておかないと上記樹脂粒子が樹脂マトリックスを溶解させる溶剤に溶解してしまうため、  
5 均一に混合されてしまい、酸や酸化剤で樹脂粒子のみを選択的に溶解除去することができないからである。

- 上記金属粒子としては、例えば、金、銀、銅、スズ、亜鉛、ステンレス、アルミニウムなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用し  
10 てもよい。

上記ゴム粒子としては、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリクロロプレングム、ポリイソプレングム、アクリルゴム、多硫系剛性ゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、ABS樹脂などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- 15 上記液相樹脂としては、上記熱硬化性樹脂の未硬化溶液を使用することができ、このような液相樹脂の具体例としては、例えば、未硬化のエポキシオリゴマーとアミン系硬化剤の混合液などが挙げられる。

上記液相ゴムとしては、例えば、上記ゴムの未硬化溶液などを使用することができる。

- 20 上記液相樹脂や液相ゴムを用いて上記感光性樹脂組成物を調製する場合には、耐熱性樹脂マトリックスと可溶性の物質が均一に相溶しない（つまり相分離するように）ように、これらの物質を選択する必要がある。

- 上記基準により選択された耐熱性樹脂マトリックスと可溶性の物質とを混合することにより、上記耐熱性樹脂マトリックスの「海」の中に液相樹脂または液相  
25 ゴムの「島」が分散している状態、または、液相樹脂または液相ゴムの「海」の中に、耐熱性樹脂マトリックスの「島」が分散している状態の感光性樹脂組成物を調製することができる。

- そして、このような状態の感光性樹脂組成物を硬化させた後、「海」または「島」の液相樹脂または液相ゴムを除去することにより粗化面を形成することが  
30 できる。

上記粗化液として用いる酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸や、蟻酸、酢酸などの有機酸などが挙げられるが、これらのなかでは有機酸を用いることが望ましい。粗化处理した場合に、バイアホールから露出する金属導体層を腐食させにくいからである。

- 5 上記酸化剤としては、例えば、クロム酸、アルカリ性過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）の水溶液などを用いることが望ましい。

また、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液が望ましい。

- 本発明において、上記無機粒子、上記金属粒子および上記樹脂粒子を使用する  
10 場合は、その平均粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

また、特に平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満であって、平均粒径の相対的に大きな粗粒子と平均粒径が相対的に小さな微粒子との混合粒子を組み合わせて使用することにより、無電解めっき膜の溶解残渣をなくし、めっきレジスト下のパラジウム触媒量を少なくし、しかも、浅くて複雑な粗化面を形成することができる。そして、

- 15 このような複雑な粗化面を形成することにより、浅い粗化面でも実用的なピール強度を維持することができる。

上記粗粒子と微粒子とを組み合わせることにより、浅くて複雑な粗化面を形成することができるのは、使用する粒子径が粗粒子で平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満であるため、これらの粒子が溶解除去されても形成されるアンカーは浅くなり、また、除  
20 去される粒子は、相対的に粒子径の大きな粗粒子と相対的に粒子径の小さな微粒子の混合粒子であるから、形成される粗化面が複雑になるのである。

また、この場合、使用する粒子径は、粗粒子で平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満であるため、粗化が進行しすぎて空隙を発生させることはなく、形成した層間樹脂絶縁層は層間絶縁性に優れている。

- 25 上記粗粒子は平均粒径が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ を超え $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満であり、微粒子は平均粒径が $0.1\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ であることが望ましい。

この範囲では、粗化面の深さは概ね $R_{\text{max}} = 3\text{ }\mu\text{m}$ 程度となり、セミアディティブ法では、無電解めっき膜をエッチング除去しやすいだけでなく、無電解めっき膜下のPd触媒をも簡単に除去することができ、また、実用的なピール強度

- 30  $1.0\sim 1.3\text{ kg/cm}$ を維持することができるからである。

上記粗化面形成用樹脂組成物中の有機溶剤の含有量は、10重量%以下であることが望ましい。

粗化面形成用樹脂組成物の塗布を行う際には、ロールコータ、カーテンコータなどを使用することができる。

- 5 (4) 上記(3)で形成した粗化面形成用樹脂組成物層を乾燥して半硬化状態とした後、バイアホール用開口を設ける。

粗化面形成用樹脂組成物層を乾燥させた状態では、導体回路パターン上の上記樹脂組成物層の厚さが薄く、大面積を持つプレーン層上の層間樹脂絶縁層の厚さが厚くなり、また導体回路と導体回路非形成部の凹凸に起因して、層間樹脂絶縁層に凹凸が発生していることが多いため、金属板や金属ロールを用い、加熱しながら押圧して、層間樹脂絶縁層の表面を平坦化することが望ましい。

- 15 バイアホール用開口は、粗化面形成用樹脂組成物層に紫外線などを用いて露光した後現像処理を行うことにより形成する。また、露光現像処理を行う場合には、前述したバイアホール用開口に相当する部分に、黒円のパターンが描画されたフォトマスク（ガラス基板が好ましい）の黒円のパターンが描画された側を粗化面形成用樹脂組成物層に密着させた状態で載置し、露光、現像処理する。

(5) 次に、粗化面形成用樹脂組成物層を硬化させて層間樹脂絶縁層とし、この層間樹脂絶縁層を粗化する。

- 20 粗化処理は、上記層間樹脂絶縁層の表面に存在する、無機粒子、樹脂粒子、金属粒子、ゴム粒子、液相樹脂、液相ゴムから選ばれる少なくとも1種の可溶性の物質を、上記した酸、酸化剤、アルカリなどの粗化液を用いて除去することにより行うが、このとき、導体回路表面に形成された酸化膜がエッチングされないような条件で粗化処理を施すことが望ましい。従って、使用する粗化液は、10～1000g/lのクロム酸水溶液または0.1～10mol/lの過マンガン酸塩のアルカリ水溶液が望ましい。また、上記層間樹脂絶縁層に形成する粗化面の深さは、1～5μm程度が望ましい。

- 30 (6) 次に、粗化された層間樹脂絶縁層表面に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムが好ま

しい。

(7) 次に、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する。上記無電解めっき液としては、下記の無電解めっき液を用いる。

めっき液組成としては、例えば、EDTA (50 g/l)、硫酸銅 (10 g/l)、HCHO (8 ml/l)、NaOH (10 g/l) を含む水溶液が望ましい。無電解めっき膜の厚さは0.1~5  $\mu$ mが望ましく、0.5~3  $\mu$ mがより望ましい。

(8) ついで、無電解めっき膜上に感光性樹脂フィルム (ドライフィルム) をラミネートし、めっきレジストパターンが描画されたフォトマスク (ガラス基板が好ましい) を感光性樹脂フィルムに密着させて載置し、露光、現像処理することにより、めっきレジストパターンを形成する。

(9) 次に、めっきレジスト非形成部に電解めっきを施し、導体回路およびバイアホールを形成する。

ここで、上記電解めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましく、その厚さは、1~20  $\mu$ mが望ましい。

(10) さらに、めっきレジストを除去した後、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄、塩化第二銅などのエッチング液で無電解めっき膜を溶解除去して、独立した導体回路とする。この後、必要により、クロム酸などでパラジウム触媒核を溶解除去する。

(11) 次に、導体回路の表面に粗化面を形成するが、この際には、上述した研磨処理、エッチング処理、黒化還元処理およびめっき処理のうちのいずれかの方法により形成することが望ましい。

この後、上記(2)と同様の方法により、導体回路表面に酸化膜を形成する。

(12) 次に、この基板上に、上記粗化面形成用樹脂組成物を用い、上述した方法と同様の方法により層間樹脂絶縁層を形成する。

(13) 次に、(4)~(12)の工程を繰り返してさらに上層の導体回路等を設け、その上にはんだパッドとして機能する平板状の導体パッドやバイアホールなどを形成する。最後にソルダーレジスト層およびハンダバンプ等を形成することにより、多層プリント配線板の製造を終了する。なお、以下の方法は、セミアディティブ法によるものであるが、フルアディティブ法を採用してもよい。

発明を実施するための最良の形態

実施例 1

- (1) 厚さ 0.8 mm の BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板 1  
5 の両面に 18  $\mu$ m の銅箔 2 がラミネートされている BT レジン銅張積層板 (三菱  
ガス化学製、商品名: HL 830-C、8T12D) を出発材料とした (図 1  
(a) 参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し (図 1 (b) 参照)、次い  
でパラジウムスズコロイドを付着させ、下記組成の無電解めっき水溶液で下記  
条件にて無電解めっきを施し、基板全面に 0.7  $\mu$ m の無電解めっき膜を形成し  
10 た。

[無電解めっき水溶液]

- |                             |           |
|-----------------------------|-----------|
| EDTA                        | 150 g / l |
| 硫酸銅                         | 20 g / l  |
| HCHO                        | 30 ml / l |
| 15 NaOH                     | 40 g / l  |
| $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビピリジル | 80 mg / l |
| PEG                         | 0.1 g / l |

[無電解めっき条件]

70°C の液温度で 30 分。

- 20 さらに、下記組成の電解めっき水溶液で下記条件にて電解銅めっきを施し、厚  
さ 15  $\mu$ m の電解銅めっき膜を形成した (図 1 (c) 参照)。

[電解めっき水溶液]

- |                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| 硫酸                                | 180 g / l |
| 硫酸銅                               | 80 g / l  |
| 25 添加剤 (アトテックジャパン製、商品名: カパラシド GL) | 1 ml / l  |

[電解めっき条件]

- |      |                       |
|------|-----------------------|
| 電流密度 | 1 A / dm <sup>2</sup> |
| 時間   | 30 分                  |

温度 室温

(2) こうして内層銅パターン（スルーホール3を含む）を形成した基板を、水洗いし、乾燥した後、酸化浴（黒化浴）として、 $\text{NaOH}$ （20 g/l）、 $\text{NaClO}_2$ （50 g/l）、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ （15.0 g/l）の水溶液を用い、還元浴として、 $\text{NaOH}$ （2.7 g/l）、 $\text{NaBH}_4$ （1.0 g/l）の水溶液を用いた酸化還元処理に供し、導体回路、スルーホール全表面に粗化層4を設けた（図1（d）参照）。

(3) 銅粒子を含む導電ペースト5をスクリーン印刷により、スルーホール3内に充填し、乾燥、硬化させた。そして、導体上面の粗化層4およびスルーホール3からはみ出した導電ペースト5を、#400のベルト研磨紙（三共理化学製）を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さらにこのベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した（図1（e）参照）。

(4) 前記（3）で平坦化した基板表面に、常法に従ってパラジウムコロイド触媒を付与してから無電解めっきを施すことにより、厚さ0.6  $\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜6を形成した（図1（f）参照）。

(5) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15  $\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜7を形成し、導体回路9となる部分の厚付け、およびスルーホール3に充填された導電ペースト5を覆う導体層（ふためっき層）10となる部分を形成した。

#### 20 [電解めっき水溶液]

硫酸 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

添加剤（アトテックジャパン製、商品名：カパラシドGL）

1 ml/l

#### 25 [電解めっき条件]

電流密度 1 A/dm<sup>2</sup>

時間 30分

温度 室温

(6) 導体回路9および導体層10となる部分を形成した基板の両面に、市販の

感光性ドライフィルムを張りつけ、マスクを載置して、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光、0.8%炭酸水素ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のエッチングレジスト8を形成した(図2(a)参照)。

(7)そして、エッチングレジスト8を形成していない部分のめっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、さらに、めっきレジスト8を5%KOHで剥離除去して、独立した導体回路9および導電ペースト5を覆う導体層(以下、この導体層のことを単に「ふためっき層」という。)10を形成した(図2(b)参照)。

(8)次に、導体回路9およびふためっき層10の側面を含む全表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ $2.5\text{ }\mu\text{m}$ の粗化層(凹凸層)11を形成し、さらにこの粗化層11の表面に厚さ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のSn層を設けた(図2(c)参照、Sn層については図示しない)。

その形成方法は以下のものである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 $8\text{ g}/\text{l}$ 、硫酸ニッケル $0.6\text{ g}/\text{l}$ 、クエン酸 $15\text{ g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $29\text{ g}/\text{l}$ 、ホウ酸 $31\text{ g}/\text{l}$ 、界面活性剤(日信化学工業製、サーフィノール465) $0.1\text{ g}/\text{l}$ の水溶液からなる $\text{pH}=9$ の無電解めっき浴にてめっきを施し、導体回路9およびふためっき層10の全表面にCu-Ni-P合金の粗化層11を設けた。ついで、ホウフッ化スズ $0.1\text{ mol}/\text{l}$ 、チオ尿素 $1.0\text{ mol}/\text{l}$ の水溶液を用い、温度 $50^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=1.2$ の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層11の表面に厚さ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のSn層を設けた(Sn層については図示しない)。

(9)基板の両面に、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート(住友3M製、商品名:1592)を温度 $50\sim 180^\circ\text{C}$ まで昇温しながら圧力 $10\text{ kg}/\text{cm}^2$ で積層して、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層12を設けた(図2(d)参照)。

(10)波長 $10.4\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{CO}_2$ ガスレーザにて、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層12に直径 $80\text{ }\mu\text{m}$ のバイアホール用開口13を設けた。さらに、酸素のプラズマ処理により、デスミアを行った。なお、プラズマ処理条件

は、電力500W、500mTorr、10分間である。

(11) Niをターゲットにしたスパッタリングを、気圧0.6Pa、温度80℃、電力200W、時間5分間の条件で行い、Ni薄膜をポリオレフィン系樹脂絶縁層12の表面に形成した。このとき、形成されたNi金属層の厚さは0.

5 1μmであった。

なお、スパッタリングのための装置は、日本真空技術株式会社製のSV-4540を使用した。

(12) 前記(11)の処理を終えた基板に対して、さらに厚さ0.05μmのCuをスパッタした。このときの条件は、Cuをターゲットにして気圧0.6Pa、温度80℃、電力200W、時間2分間とした。次いで、前記(1)の無電解めっきを施し、厚さ0.7μmの無電解めっき膜14を形成した(図3(a)参照)。

(13) 前記(12)で無電解めっき膜14を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、フォトマスクフィルムを載置して、100mJ/cm<sup>2</sup>で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15μmのめっきレジスト16を設けた(図3(b)参照)。

(14) さらに、前記(1)の電解めっきを施して、厚さ15μmの電解めっき膜15を形成し、導体回路9部分の厚付け、およびバイアホール17部分のめっき充填を行った(図3(c)参照)。

(15) そしてさらに、めっきレジスト16を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト16下のNi膜および無電解めっき膜14を硫酸と過酸化水素との混合液および硝酸と塩酸との混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、無電解銅めっき膜14および電解銅めっき膜15からなる厚さ16μmの導体回路9(バイアホール17を含む)を形成して、多層プリント配線板を製造した(図3(d)参照)。

## 実施例2

本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、三井化学製のTPX(商品名)を使用し、酸素プラズマ処理によるデスマアおよび表面改質を行った。この表面改質により、絶縁層表面には水酸基やカルボニル基などの極性基が確認された。



本実施例ではさらに、Niを、気圧0.6 Pa、温度100℃、電力200W、時間1分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層に付着させたこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

### 実施例3

- 5 本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、出光石油化学製のSPS（商品名）を使用し、酸素プラズマ処理によるデスミアおよび表面改質を行った。この表面改質により、絶縁層表面には水酸基やカルボニル基などの極性基が確認された。

- 10 本実施例ではさらに、Ptを、気圧0.6 Pa、温度100℃、電力200W、時間2分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層に付着させたこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

### 実施例4

- 15 本実施例では、前述した繰り返し単位の構造式におけるXが $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、H、フェニル基であるモノマーがそれぞれ共重合してなるポリオレフィンオリゴマー同士が、過酸化ベンゾイルを開始剤とし、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ を結合手として架橋した構造をもつ樹脂をポリオレフィン系樹脂として使用した。具体的には下記合成例で合成したポリオレフィンオリゴマーフィルムを用いて実施例1と同様の方法で多層プリント配線板を製造した。但し、本実施例では、Niの代わりにAuを、気圧0.6 Pa、温度100℃、電力200W、時間2分間の条件でポリ
- 20 オレフィン系樹脂絶縁層に付着させた。

なお、本合成例で合成されるポリオレフィンオリゴマーは熱硬化型である。したがって、このポリオレフィンオリゴマーは、加熱プレスの際に架橋反応を起こして硬化する。

### 〔合成例〕

- 25 ①. 500mlのn-ヘプタン中に、スチレン104重量部、ブチルリチウム10.8重量部を溶解させ、70℃、3時間加熱した。
- ②. 前期①の処理を行った溶液中に、容量比でエチレン：ブタジエン=3：1の混合ガスを吹き込みながら70℃で5時間放置した。
- ③.  $\text{I}_2$ を添加して100℃で1時間放置するとn-ヘプタンが除去される。

- ④. アセトンにて生成物を洗浄し、未反応物およびLiIを除去した。
- ⑤. 得られた生成物の50重量部を再度500mlのn-ヘプタンに溶解させ、さらに1重量部の過酸化ベンゾイルを溶かしてポリエチレンテレフタレートフィルム上に薄く広げた。
- 5 ⑥. 50℃から1℃/分でゆっくりと昇温し、100℃まで引き上げ、さらに30分間放置し、溶剤を除去すると厚さ50μmの半硬化性状態のポリオレフィンオリゴマーフィルムが得られた。なお、ポリオレフィンオリゴマーフィルムの融点は、110℃であった。

#### 実施例5

- 10 本実施例では、前述した繰り返し単位の構造式におけるXがエポキシ基、H、フェニル基であるモノマーが、それぞれ共重合してなるポリオレフィンオリゴマー同士が、過酸化ベンゾイルを開始剤とし、エポキシ基を結合手として架橋した構造をもつ樹脂をポリオレフィン系樹脂として使用した。具体的には下記合成例で合成したポリオレフィンオリゴマーフィルムを用いて実施例1と同様の方法で
- 15 多層プリント配線板を製造した。但し、本実施例では、Niの代わりにTiを、気圧0.6Pa、温度100℃、電力200W、時間5分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層に付着させた。

- なお、本合成例で合成されるポリオレフィンオリゴマーは熱硬化型である。したがって、このポリオレフィンオリゴマーは、加熱プレスの際に架橋反応を起こ
- 20 して硬化する。

#### 〔合成例〕

- ①. 500mlのn-ヘプタン中に、スチレン104重量部、ブチルリチウム10.8重量部を溶解させ、70℃、3時間加熱した。
- ②. 前期①の処理を行った溶液中に、容量比でエチレン：ブタジエン=3：1の
- 25 混合ガスを吹き込みながら70℃で5時間放置した。
- ③. I<sub>2</sub>を添加して100℃で1時間放置するとn-ヘプタンが除去される。
- ④. アセトンにて生成物を洗浄し、未反応物およびLiIを除去した。
- ⑤. 前記④の生成物を再度n-ヘプタンに溶解させた後、生成物中に残留した二重結合量の約1.3倍量に相当する過安息香酸を溶解させ、50℃、5時間放置

した。

⑥. ついで、100℃、1時間でn-ヘプタンを除去した。

⑦. アセトンにて、生成物を洗浄し、アセトン除去後、再びn-ヘプタンに溶解させ、TPP（トリフェニルホスフィン）を少量加えた。

- 5 ⑧. 前記⑦の生成物をポリエチレンテレフタレートフィルム上に広げて、1℃/分で50℃から100℃まで昇温し、30分間保持して未架橋のポリオレフィンオリゴマーフィルムを得た。なお、ポリオレフィンオリゴマーフィルムの融点は、120℃であった。

#### 実施例6

- 10 本実施例では、前述した繰り返し単位の構造式におけるXがエポキシ基、H、フェニル基であるモノマーが、それぞれ共重合してなるポリオレフィンオリゴマー同士が、過酸化ベンゾイルを開始剤とし、ラクトン基を結合手として架橋した構造をもつ樹脂をポリオレフィン系樹脂として使用した。具体的には下記合成例で合成したポリオレフィンオリゴマーフィルムを用いて実施例1と同様の方法で
- 15 多層プリント配線板を製造した。但し、本実施例では、Niの代わりにCoを、気圧0.6Pa、温度100℃、電力200W、時間5分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層に付着させた。

なお、本合成例で合成されるポリオレフィンオリゴマーは熱硬化型である。したがって、このポリオレフィンオリゴマーは、加熱プレスの際に架橋反応を起こ

- 20 して硬化する。

#### 〔合成例〕

- ①. 500mlのn-ヘプタン中に、スチレン104重量部、ブチルリチウム10.8重量部を溶解させ、70℃、3時間加熱した。
- ②. 前期①の処理を行った溶液中に、容量比でエチレン：ブタジエン=3：1の
- 25 混合ガスを吹き込みながら70℃で5時間放置した。
- ③. I<sub>2</sub>を添加して100℃で1時間放置し、n-ヘプタンを除去した。
- ④. アセトンにて生成物を洗浄し、未反応物およびLiIを除去した。
- ⑤. 前記④の生成物の20重量部をシクロヘキサノール添加、60重量%の硫酸、0.5重量%の過酸化水素を含む水溶液中に懸濁し、室温で2時間放置した。

⑥. THF (テトラヒドロフラン) で生成物を抽出し、その抽出液を 5℃ に保持しながら、ケテンガスを 10 分間吹き込み続けた。

- ⑦. 前記⑥の反応液をポリエチレンテレフタレート上に広げ、室温で自然乾燥させて THF およびケテンを除去することにより、未架橋のポリオレフィンオリゴマーフィルムを得た。なお、ポリオレフィンオリゴマーフィルムの融点は、105℃ であった。

#### 実施例 7

- 本実施例では、前述した繰り返し単位の構造式における X が H、フェニル基であるモノマー、および、分子主鎖中に  $-(CH_2-CH=CH-CH_2)_m-$  の構造をもつモノマーが、それぞれ共重合してなるポリオレフィンオリゴマー同士が、過酸化ベンゾイルを開始剤とし、ラクトン基の脱炭酸を伴う縮合反応で架橋した構造をもつ樹脂を、ポリオレフィン系樹脂として使用した。具体的には下記合成例で合成したポリオレフィンオリゴマーフィルムを用いて実施例 1 と同様の方法で多層プリント配線板を製造した。但し、本実施例では、Ni の代わりに Cr を、気圧 0.6 Pa、温度 100℃、電力 200 W、時間 3 分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層に付着させた。

- なお、本合成例で合成されるポリオレフィンオリゴマーは熱硬化型である。したがって、このポリオレフィンオリゴマーは、加熱プレスの際に架橋反応を起こして硬化する。

#### 〔合成例〕

- ①. 500 ml の n-ヘプタン中に、スチレン 104 重量部を溶解させ、容量比でエチレン：ブタジエン = 3 : 1 の混合ガスを吹き込んだ。
- ②. 混合ガスを吹き込みながら 4 重量部の過酸化ベンゾイルを溶解させ、70℃ で 3 時間放置した。
- ③. 100℃ で 1 時間加熱して、n-ヘプタンを除去した。
- ④. アセトンにて生成物を洗浄し、アセトンを除去した後、再度この生成物 50 重量部を 500 ml の n-ヘプタンに溶解させ、さらに過酸化ベンゾイル 3 重量部を溶解させた。

⑤. 上記溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上に薄く広げ、 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で $50^{\circ}\text{C}$ から $100^{\circ}\text{C}$ まで昇温する。さらに30分放置して、半硬化状態のままポリオレフィンオリゴマーフィルムを得た。なお、得られたポリオレフィンオリゴマーフィルムの融点は、 $78^{\circ}\text{C}$ であった。

## 5 実施例 8

本実施例では、前述した繰り返し単位の構造式におけるXがOH、分子主鎖中にラクトン構造を持つポリオレフィンオリゴマーをそれぞれ合成し、このオリゴマー同士を、OH基、ラクトン基を結合手として架橋させた構造を持つ樹脂を、ポリオレフィン系樹脂として使用した。具体的には下記合成例で合成したポリオレフィンオリゴマーフィルムを用いて実施例1と同様の方法で多層プリント配線板を製造した。

### 〔合成例〕

- ①.  $500\text{ ml}$ の3-ヘプタン中に、少量の100重量部のアクリル酸を溶解させ、ブタジエンガスを吹き込みながら2重量部の過酸化ベンゾイルを溶解させ、  
15  $50^{\circ}\text{C}$ で1時間放置し、さらに、体積比でエチレン：ブタジエン=3：1の混合ガスを吹き込みながら $70^{\circ}\text{C}$ で3時間放置した。
- ②.  $150^{\circ}\text{C}$ 、2時間で3-ヘプタノン除去し、アセトンで未反応物を除去した。
- ③. 上記生成物20重量部をシクロヘキサノールに添加し、60%硫酸水溶液に懸濁し、室温に2時間放置し、酢酸エチルで生成物を抽出した。  
20
- ④. この抽出液中に塩化チオニルを添加し、室温で2時間放置した。その後、酢酸エチル、その他の低分子量のものを減圧除去し、アセトンで再度洗浄した。
- ⑤. 一方、キシレン中にZiegler型触媒( $\text{Al}(\text{Et})_3 + \text{Co}$ 担体)と少量のアセトアルデヒドを溶解させ、エチレンガスを吹き込みながら $50^{\circ}\text{C}$ で反  
25 応させる。
- ⑥.  $150^{\circ}\text{C}$ 、30分の加熱でキシレンを除去した後、希塩酸、アセトンで洗浄し、残留したものを生成物とする。これをn-ヘプタンに溶かし、さらに前記④で得られた生成物を溶解させてポリエチレンテレフタレートフィルム上に広げ、 $50^{\circ}\text{C}$ から $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で $100^{\circ}\text{C}$ まで昇温して30分間放置することにより、未硬

化のポリオレフィンフィルムを得た。なお、得られたポリオレフィンフィルムの融点は、210℃であった。

#### 実施例 9

(ブロック共重合の例)

- 5 本実施例では、前述した繰り返し単位の構造式におけるXがフェニル基であるモノマー、および、分子主鎖中に $-(CH_2-CH=CH-CH_2)_m-$ の構造を持つモノマーを共重合させてなるポリオレフィンオリゴマー同士を架橋させた構造を持つ樹脂を、ポリオレフィン系樹脂として使用した。具体的には下記合成例で合成したポリオレフィンオリゴマーフィルムを用いて実施例1と同様の方法で
- 10 多層プリント配線板を製造した。

[合成例]

- ①. 500mlのn-ヘプタン中に、スチレン104重量部を溶解させ、該溶液中にブタジエンガスを吹き込み、さらにBF<sub>3</sub>を10分間吹き込んだ。
- ②. 次に、ブタジエンガスを吹き込んだまま、70℃で2時間反応させた。
- 15 ③. この液をポリエチレンテレフタレート上に薄く広げ、100℃、30分間でn-ヘプタン除去し、未硬化のポリオレフィンフィルムを得た。なお、得られたポリオレフィンフィルムの融点は、100℃であった。また、硬化フィルムを液体窒素中で破壊し、その断面を電子顕微鏡およびエスカで観察したところ、ポリスチレンとポリブタジエンとのブロック共重合であることがわかった。各ブロッ
- 20 クは、約0.5~2μmであった。

#### 実施例 10

(ポリマーアロイ：熱可塑型ポリオレフィン+熱硬化型ポリオレフィン)

下記合成例で合成したポリオレフィンフィルムを用いて実施例1と同様の方法で多層プリント配線板を製造した。

- 25 [合成例]

- ①. 500mlのn-ヘプタン中に、スチレン104重量部、ブチルリチウム10.4重量部を溶解させ、70℃で、3時間加熱した。
- ②. 前記①の処理を行った溶液中に、容量比でエチレン：ブタジエン=3：1の混合ガスを吹き込みながら70℃で5時間放置した。

- ③.  $I_2$  を添加して、 $100^\circ\text{C}$  で1時間放置し、 $n$ -ヘプタンを除去した。
- ④. アセトンにて生成物を洗浄し、未反応物および  $LiI$  を除去した。
- ⑤. 一方、熱可塑型ポリオレフィンである出光石油化学社製のSPS（商品名）をキシレン中に溶解させた。
- 5 ⑥. 前記④と⑤を混合し、 $50^\circ\text{C}$  から  $150^\circ\text{C}$  まで  $1^\circ\text{C}/\text{分}$  で昇温して溶剤を除去して未硬化のポリオレフィンフィルムを得た。

#### 実施例 11

（ポリマーアロイ：熱可塑型ポリオレフィン＋熱硬化性樹脂）

- 下記合成例で合成したポリオレフィンフィルムを用いて実施例 1 と同様の方法
- 10 で多層プリント配線板を製造した。

#### 〔合成例〕

- ①.  $n$ -ヘプタン中に、ポリメチルペンテン（三井化学社製、商品名：TPX）を溶解させ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂とイミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）およびTPP（トリフェニルホスフィン）を以下の組成で混合した。
- 15

TPX	80 重量部
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	15 重量部
イミダゾール硬化剤	5 重量部
TPP	0.1 重量部

- 20 ②. 前記①の溶液をロールコータでポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布し、 $70^\circ\text{C}$ 、30分で加熱して溶剤を除去した。
- ③.  $180^\circ\text{C}$ 、5時間で完全に熱硬化し、ポリオレフィンフィルムを得た。

#### 比較例 1

- 本比較例では、層間絶縁用の樹脂としてフッ素樹脂を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして多層プリント配線板を製造した。
- 25

層間樹脂絶縁層の形成は、厚さ  $25\mu\text{m}$  のテフロンシート（デュポン製、商品名：テフロン FEP）を温度  $200^\circ\text{C}$ 、圧力  $20\text{kg}/\text{cm}^2$  で積層し、 $300^\circ\text{C}$  でアニーリングすることにより行った。

#### 比較例 2

本比較例では、層間絶縁用の樹脂としてエポキシアクリレート樹脂を使用したこと以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

層間樹脂絶縁層の形成は、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂（共栄社製、CNA-25）を塗布し、120℃、3時間で加熱硬化することにより行った。

このようにして実施例および比較例で得られた多層プリント配線板について、ピール強度、-55℃～125℃（各3分）で1000サイクルの条件でのヒートサイクル試験、誘電率、はんだ耐熱性試験を実施した。

その結果、ピール強度については、実施例1の配線板では、2.4 kg/cm、実施例2の配線板では、2.0 kg/cm、実施例3の配線板では、1.5 kg/cm、実施例4の配線板では、1.7 kg/cm、実施例5の配線板では、1.5 kg/cm、実施例6の配線板では、1.8 kg/cm、実施例7の配線板では、2.1 kg/cm、実施例8の配線板では、1.6 kg/cm、実施例9の配線板では、1.3 kg/cm、実施例10の配線板では、1.2 kg/cm、実施例11の配線板では、1.4 kg/cmであった。

このように、ポリオレフィン系樹脂を層間樹脂絶縁層として使用した本発明にかかる配線板によれば、層間樹脂絶縁層に粗化面を設けていないにも関わらず、実用的なピール強度を確保することができる。

これに対して比較例1の配線板では、0.7 kg/cmと同条件の実施例の1/2であった。

ヒートサイクル試験については、実施例1～実施例11の配線板では、層間樹脂絶縁層にクラックは見られなかった。

これに対して比較例2の配線板では、導体回路と層間樹脂絶縁層との境界を起点とするクラックが発生した。

また、ポリオレフィン系樹脂を層間樹脂絶縁層として使用した実施例1の配線板に関する誘電率は、10 MHz、100 MHz、500 MHz、1 GHzにおいて、それぞれ2.8、2.7、2.6、2.5であった。誘電正接は、0.001であった。

さらに、はんだ耐熱性試験（260℃、30秒ディップ）においても剥離は観



察されなかった。

## 実施例 1 2

(1) 厚さ 1 mm のガラスエポキシ樹脂または BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板 101 の両面に 18  $\mu$ m の銅箔 108 がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした (図 4 (a) 参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、続いてめっきレジストを形成した後、この基板に無電解銅めっき処理を施してスルーホール 109 を形成し、さらに、銅箔を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板の両面に内層銅パターン (下層導体回路) 104 を形成した。

(2) 下層導体回路 104 を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、エッチング液を基板の両面にスプレーで吹きつけて、下層導体回路 104 の表面とスルーホール 109 のランド表面と内壁とをエッチングすることにより、下層導体回路 104 の全表面に粗化面 104 a、109 a を形成した (図 4 (b) 参照)。エッチング液として、イミダゾール銅 (II) 錯体 10 重量部、グリコール酸 7 重量部、塩化カリウム 5 重量部およびイオン交換水 78 重量部を混合したものを使用した。

(3) シクロオレフィン系樹脂を主成分とする樹脂充填剤 110 を、基板の両面に印刷機を用いて塗布することにより、下層導体回路 104 間またはスルーホール 109 内に充填し、加熱乾燥を行った。即ち、この工程により、樹脂充填剤 110 が下層導体回路 104 の間あるいはスルーホール 109 内に充填される (図 4 (c) 参照)。

(4) 上記 (3) の処理を終えた基板の片面を、ベルト研磨紙 (三共理化学社製) を用いたベルトサンダー研磨により、下層導体回路 104 の表面やスルーホール 109 のランド表面に樹脂充填剤 110 が残らないように研磨し、ついで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。そして、充填した樹脂充填剤 110 を加熱硬化させた (図 4 (d) 参照)。

このようにして、スルーホール 109 等に充填された樹脂充填剤 110 の表層部および下層導体回路 104 上面の粗化層 104 a を除去して基板両面を平滑化

し、樹脂充填剤 110 と下層導体回路 104 の側面とが粗化面 104a を介して強固に密着し、またスルーホール 109 の内壁面と樹脂充填剤 110 とが粗化面 109a を介して強固に密着した配線基板を得た。

(5) 次に、上記 (4) の処理を終えた基板の両面に、上記 (2) で用いたエッチング液と同じエッチング液をスプレーで吹きつけ、一旦平坦化された下層導体回路 104 の表面とスルーホール 109 のランド表面とをエッチングすることにより、下層導体回路 104 の全表面に粗化面 104a、109a を形成した (図 5 (a) 参照)。

(6) 次に、上記工程を経た基板の両面に、厚さ  $50\text{ }\mu\text{m}$  の熱硬化型シクロオレフィン系樹脂シートを温度  $50\sim 150^{\circ}\text{C}$  まで昇温しながら圧力  $5\text{ kg/cm}^2$  で真空圧着ラミネートし、シクロオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層 102 を設けた (図 5 (b) 参照)。真空圧着時の真空度は、 $10\text{ mmHg}$  であった。

(7) 次に、波長  $10.4\text{ }\mu\text{m}$  の  $\text{CO}_2$  ガスレーザにて、ビーム径  $5\text{ mm}$ 、トップハットモード、パルス幅  $50\text{ }\mu\text{s}$ 、マスクの穴径  $0.5\text{ mm}$ 、3ショットの条件でシクロオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層 102 に直径  $80\text{ }\mu\text{m}$  のバイアホール用開口 106 を設けた (図 5 (c) 参照)。この後、酸素プラズマを用いてデスマア処理を行った。

(8) 次に、日本真空技術株式会社製の SV-4540 を用いてプラズマ処理を行い、層間樹脂絶縁層 102 の表面を粗化した (図 5 (d) 参照)。この際、不活性ガスとしてはアルゴンガスを使用し、電力  $200\text{ W}$ 、ガス圧  $0.6\text{ Pa}$ 、温度  $70^{\circ}\text{C}$  の条件で、2 分間プラズマ処理を実施した。

(9) 次に、同じ装置を用い、内部のアルゴンガスを交換した後、Ni-Cu 合金をターゲットにしたスパッタリングを、気圧  $0.6\text{ Pa}$ 、温度  $80^{\circ}\text{C}$ 、電力  $200\text{ W}$ 、時間 5 分間の条件で行い、Ni-Cu 合金層 112 をポリオレフィン系層間樹脂絶縁層 102 の表面に形成した。このとき、形成された Ni-Cu 合金層 112 の厚さは  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  であった (図 6 (a) 参照)。

(10) 上記処理を終えた基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを貼り付け、フォトマスクフィルムを載置して、 $100\text{ mJ/cm}^2$  で露光した後、 $0.8\%$  炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ  $15\text{ }\mu\text{m}$  のめっきレジスト 103 のパタ

ーンを形成した（図6（b）参照）。

- （11）次に、以下の条件で電気めっきを施して、厚さ $15\mu\text{m}$ の電気めっき膜113を形成した（図6（c）参照）。なお、この電気めっき膜113により、後述する工程で導体回路105となる部分の厚付けおよびバイアホール107となる部分のめっき充填等が行われたことになる。なお、電気めっき水溶液中の添加剤は、アトテックジャパン社製のカパラシドHLである。

〔電気めっき水溶液〕

硫酸	2.24 mol/l
硫酸銅	0.26 mol/l
10 添加剤	19.5 ml/l

〔電気めっき条件〕

電流密度	1 A/dm <sup>2</sup>
時間	65 分
温度	22±2 °C

- 15 （12）ついで、めっきレジスト3を5%NaOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト103の下に存在していたNi-Cu合金層112を硝酸および硫酸と過酸化水素との混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、電気銅めっき膜113等からなる厚さ $16\mu\text{m}$ の導体回路105（バイアホール107を含む）を形成した（図6（d）参照）。

- 20 （13）続いて、上記（5）～（13）の工程を、繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成した。（図7（a）～図8（b）参照）。

- （14）次に、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に60重量%の濃度になるように溶解させた、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量：4000）46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル社製、商品名：エピコート1001）15重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成社製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである多官能アクリルモノマー（日本化薬社製、商品名：R604）3重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄化

学社製、商品名：D P E 6 A) 1. 5 重量部、分散系消泡剤（サンノプロ社製、商品名：S - 6 5) 0. 7 1 重量部を容器にとり、攪拌、混合して混合組成物を調製し、この混合組成物に対して光重合開始剤としてベンゾフェノン（関東化学社製）2. 0 重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学社製）0. 2 重量部を加えて、粘度を25℃で2. 0 Pa · s に調整したソルダーレジスト組成物（有機樹脂絶縁材料）を得た。

なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器社製、D V L - B 型）で60 r p m の場合はローターNo. 4、6 r p m の場合はローターNo. 3によった。

(15) 次に、多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を20 μ m の厚さで塗布し、70℃で20分間、70℃で30分間の条件で乾燥処理を行った後、ソルダーレジスト開口部のパターンが描画された厚さ5 mm のフォトマスクをソルダーレジスト層に密着させて1000 m J / c m<sup>2</sup> の紫外線で露光し、DMTG 溶液で現像処理し、200 μ m の直径の開口を形成した。

そして、さらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件でそれぞれ加熱処理を行ってソルダーレジスト層を硬化させ、はんだパッド部分が開口した、その厚さが20 μ m のソルダーレジスト層（有機樹脂絶縁層）114を形成した。

(16) 次に、ソルダーレジスト層（有機樹脂絶縁層）114を形成した基板を、塩化ニッケル（2. 3 × 10<sup>-1</sup> m o l / l）、次亜リン酸ナトリウム（2. 8 × 10<sup>-1</sup> m o l / l）、クエン酸ナトリウム（1. 6 × 10<sup>-1</sup> m o l / l）を含むpH = 4. 5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5 μ m のニッケルめっき層115を形成した。さらに、その基板をシアン化金カリウム（7. 6 × 10<sup>-3</sup> m o l / l）、塩化アンモニウム（1. 9 × 10<sup>-1</sup> m o l / l）、クエン酸ナトリウム（1. 2 × 10<sup>-1</sup> m o l / l）、次亜リン酸ナトリウム（1. 7 × 10<sup>-1</sup> m o l / l）を含む無電解めっき液に80℃の条件で7. 5分間浸漬して、ニッケルめっき層115上に、厚さ0. 03 μ m の金めっき層116を形成した。

(17) この後、ソルダーレジスト層114の開口にはんだペーストを印刷して、200℃でリフローすることによりはんだバンプ（はんだ体）117を形成し、

はんだバンプ 117 を有する多層プリント配線板を製造した（図 8（c）参照）。

- 得られた多層プリント配線板について、誘電率、誘電正接及びピール強度を測定し、128℃で48時間の加熱処理試験、及び、-55℃～125℃で1000回のヒートサイクル試験を実施した。そして、上記加熱処理試験の後、及び、
- 5 ヒートサイクル試験の後には、層間樹脂絶縁層と下層導体回路との剥離、ビアホール部分の抵抗変化率を測定した。結果を下記の表1に示した。

### 実施例 13

- （5）の工程における導体回路のエッチングを行わず、（8）の工程における層間樹脂絶縁層の粗化处理も行わなかった以外は、上記実施例12と同様にして、
- 10 多層プリント配線板を製造した。そして、得られた多層プリント配線板について、実施例12と同様の試験及び評価を行った。結果を下記の表1に示した。

### 比較例 3

- 層間樹脂絶縁層を形成するための樹脂として、熱硬化型線状ポリオレフィン系樹脂（住友3M社製、商品名：1592）を用いた以外は、実施例12と同様に
- 15 して多層プリント配線板を製造した。そして、得られた多層プリント配線板について、実施例12と同様の試験及び評価を行った。結果を下記の表1に示した。

表 1

	誘電率 ( $\epsilon$ )	誘電正接 ( $\tan \delta$ )	ピール強度 (kg/cm)	加熱試験熱	ヒートサイクル 試験
実施例 12	2.5	0.008	1.0	剥離なし 抵抗変化率 0%	剥離なし 抵抗変化率 0%
実施例 13	2.8	0.008	1.0	剥離なし 抵抗変化率 0%	剥離なし 抵抗変化率 0%
比較例 3	3.1	0.1	0.3	抵抗変化率 30%	抵抗変化率 30%

- 上記表1の結果より明らかなように、実施例の多層プリント配線板は、加熱試験やヒートサイクル試験を行った後も、導体回路とビアホールとの間の抵抗変化率は小さく、導体回路と層間樹脂絶縁層との剥離は見られなかったのに対し、
- 20 比較例の多層プリント配線板は、抵抗変化率が大いいか、または、試験後に剥離が発生していた。

## 実施例 14

## A. 無電解めっき用接着剤の調製

①クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量：2500）の  
25%アクリル化物35重量部、感光性モノマー（東亜合成社製、アロニックス  
5 M325）3.15重量部、消泡剤0.5重量部およびN-メチルピロリドン  
（NMP）3.6重量部を容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調  
製した。

②ポリエーテルスルフォン（PES）12重量部、エポキシ樹脂粒子（三洋化成  
社製、ポリマーボール）の平均粒径1.0 $\mu$ mのもの7.2重量部および平均粒  
10 径0.5 $\mu$ mのもの3.09重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらに  
NMP30重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製し  
た。

③イミダゾール硬化剤（四国化成社製、2E4MZ-CN）2重量部、光開始剤  
であるベンゾフェノン2重量部、光増感剤であるミヒラーケトン0.2重量部お  
15 よびNMP1.5重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合  
組成物を調製した。

そして、①、②および③で調製した混合組成物を混合することにより無電解め  
っき用接着剤を得た。

## B. 多層プリント配線板の製造方法

20 (1) 厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはBT（ビスマレイミドトリアジ  
ン）樹脂からなる基板101の両面に18 $\mu$ mの銅箔108がラミネートされて  
いる銅張積層板を出発材料とした（図9（a）参照）。まず、この銅張積層板を  
ドリル削孔し、続いてめっきレジストを形成した後、この基板に無電解銅めっき  
処理を施してスルーホール109を形成し、さらに、銅箔を常法に従いパターン  
25 状にエッチングすることにより、基板の両面に内層銅パターン（下層導体回路）  
104を形成した。

下層導体回路104を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、NaOH（10  
g/l）、NaClO<sub>2</sub>（40g/l）、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>（6g/l）の水溶液を酸化  
化浴（黒化浴）とする酸化浴処理を行い、そのスルーホール109を含む下層導

体回路 104 の全表面に粗化面 104a、109a を形成した (図 9 (b) 参照)。

(2) エポキシ樹脂を主成分とする樹脂充填剤 110 を、基板の両面に印刷機を用いて塗布することにより、下層導体回路 104 間またはスルーホール 109 内に充填し、加熱乾燥を行った。即ち、この工程により、樹脂充填剤 110 が下層導体回路 104 の間あるいはスルーホール 109 内に充填される (図 9 (c) 参照)。

(3) 上記 (2) の処理を終えた基板の片面を、ベルト研磨紙 (三共理化学社製) を用いたベルトサンダー研磨により、下層導体回路 104 の表面やスルーホール 109 のランド表面に樹脂充填剤 110 が残らないように研磨し、ついで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。そして、充填した樹脂充填剤 110 を加熱硬化させた (図 9 (d) 参照)。

このようにして、スルーホール 109 等に充填された樹脂充填剤 110 の表層部および下層導体回路 104 上面の粗化層 104a を除去して基板両面を平滑化し、樹脂充填剤 110 と下層導体回路 104 の側面とが粗化面 104a を介して強固に密着し、またスルーホール 109 の内壁面と樹脂充填剤 110 とが粗化面 109a を介して強固に密着した配線基板を得た。

(4) 上記 (3) の工程を経た基板を塩化ニッケル (30 g/l)、次亜りん酸ナトリウム (10 g/l)、クエン酸ナトリウム (10 g/l) の水溶液 (90℃) の無電解ニッケル浴に浸漬し、下層導体回路 104 の上面およびスルーホール 109 のランド上面に厚さ 1.2 μm のニッケル被覆層 111a を形成した。

(5) さらに、露出した導体回路 104 およびスルーホール 109 のランド上面のニッケル層上に厚さ 2 μm の Cu-Ni-P からなる多孔質な合金粗化層 111b を形成し、さらにこの粗化層 111b の表面に厚さ 0.3 μm の Sn 層を設けた (図 10 (a) 参照)。但し、Sn 層については図示しない。

その粗化層 111b の形成方法は以下のものである。即ち、基板をアルカリ脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 (3.2 × 1

0<sup>-2</sup>mol/l)、硫酸ニッケル(2.4×10<sup>-3</sup>mol/l)、クエン酸(5.2×10<sup>-2</sup>mol/l)、次亜リン酸ナトリウム(2.7×10<sup>-1</sup>mol/l)、  
5    ホウ酸(5.0×10<sup>-1</sup>mol/l)、界面活性剤(日信化学工業社製、サーフィ  
ノール465)(1.0g/l)の水溶液からなるpH=9の無電解銅めっき浴  
に基板を浸漬し、浸漬2分後から1秒に1回の割合で縦方向に振動させて、銅導  
体回路104およびスルーホール109のランドの表面のニッケル層上に、厚さ  
5μmのCu-Ni-Pからなる針状合金の粗化層111bを設けた。さらに、  
ホウフッ化スズ0.1mol/l、チオ尿素1.0mol/l、温度35℃、p  
H=1.2の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層の表面に厚さ0.3μmの  
10    Sn層(図示せず)を設けた。

(6) 基板の両面に、上記Aにおいて記載した組成の無電解めっき用接着剤をロー  
ールコータを用いて2回塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で3  
0分の乾燥を行った(図10(b)参照)。なお、図10(b)以降においては、  
ニッケル被覆層111aおよび粗化層111bを別々に図示するのが難しいので、  
15    これらを合わせて、111の符号を付す。

(7) 上記(6)で無電解めっき用接着剤の層を形成した基板の両面に、直径8  
5μmの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高压水銀灯によ  
り500mJ/cm<sup>2</sup>強度で露光した。これをジエチレングリコールジメチルエ  
ーテル(DMDG)溶液でスプレー現像することにより、その接着剤の層に直径  
20    85μmのバイアホールとなる開孔を形成した。さらに、当該基板を超高压水銀  
灯により3000mJ/cm<sup>2</sup>で露光し、100℃で1時間、その後150℃で  
5時間の加熱処理をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度  
に優れた開孔(バイアホール形成用開孔106)を有する厚さ18μmの層間樹  
脂絶縁層102(102a、102b)を形成した(図10(c)参照)。

(8) バイアホール形成用開孔106を形成した基板を、クロム酸水溶液(75  
00g/l)に73℃で20分間浸漬し、層間樹脂絶縁層102の表面に存在す  
るエポキシ樹脂粒子を溶解除去してその表面を粗化し、粗化面を得た。その後、  
中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから水洗いした(図10(d)参照)。

さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒(アトテック社製)



を付与することにより、層間絶縁材層 102 の表面およびバイアホール用開孔 106 の内壁面に触媒核を付着させた。

(9) 次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ  $0.8 \mu\text{m}$  の無電解銅めっき膜 112 を形成した (図 11 (a) 参照)。

5 [無電解めっき水溶液]

EDTA 50 g/l

硫酸銅 10 g/l

HCHO 10 ml/l

NaOH 6 g/l

10  $\alpha$ 、 $\alpha'$  - ビピリジル 80 mg/l

ポリエチレングリコール (PEG) 0.1 g/l

[無電解めっき条件]

70°C の液温度で 15 分

(10) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜 112 に貼り付け、マスクを載置して、 $100 \text{ mJ/cm}^2$  で露光し、0.8% 炭酸ナトリウム水溶液で現像処理することにより、めっきレジスト 103 を設けた (図 11 (b) 参照)。

(11) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ  $13 \mu\text{m}$  の電気銅めっき膜 113 を形成した (図 11 (c) 参照)。

20 [電解めっき水溶液]

硫酸 180 g/l

硫酸銅 80 g/l

添加剤 (アトテックスジャパン社製、カパラシド GL)

1 ml/l

25 [電解めっき条件]

電流密度 1 A/dm<sup>2</sup>

時間 30 分

温度 室温

(12) めっきレジスト 103 を 5% KOH 水溶液で剥離除去した後、そのめっ

きレジスト103下の無電解めっき膜112を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜112と電解銅めっき膜113からなる $L/S=28/28$ で厚さ $11\mu m$ の上層導体回路105（バイアホール107を含む）を形成した。

- 5 さらに 塩化ニッケル（ $30g/l$ ）、次亜りん酸ナトリウム（ $10g/l$ ）、クエン酸ナトリウム（ $10g/l$ ）の水溶液（ $90^\circ C$ ）の無電解ニッケル浴に浸漬し、導体回路全面、スルーホールランド全面に厚さ $1.2\mu m$ のニッケル被覆層111aを形成した（図11（d）参照）。

- 10 （13）上層導体回路105およびニッケル被覆層111aを形成した基板に対し、上記（5）と同様の処理を行い、上層導体回路105の表面に厚さ $2\mu m$ の $Cu-Ni-P$ からなる合金の粗化層111bを形成した（図12（a）参照）。さらに、ホウフッ化スズ $0.1mol/l$ 、チオ尿素 $1.0mol/l$ 、温度 $35^\circ C$ 、 $pH=1.2$ の条件で $Cu-Sn$ 置換反応させ、粗化層の表面に厚さ $0.3\mu m$ の $Sn$ 層（図示せず）を設けた。

- 15 （14）上記（6）～（13）の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成し（図12（b）～図13（d）参照）、図示はしていないが、最後に開孔を有するソルダーレジスト層の形成、金めっき処理等を行った後、はんだバンプを形成し、はんだバンプを有する多層プリント配線板を得た。なお、図12（b）～図13（d）においても、ニッケル被覆層111aおよび粗化層111bの2つの層を合わせて、111の符号を付している。
- 20

#### 実施例15

実施例14と同様であるが、工程（12）を以下のように変えた。

- （12）電解銅めっきを施した後、さらに、硫酸ニッケル（ $240g/l$ ）、塩化ニッケル（ $45g/l$ ）、ホウ酸（ $30g/l$ ）の水溶液からなる $pH=4$ 。  
25 5のめっき浴に基板を浸漬し、温度 $55\pm 5^\circ C$ 、電流密度 $4A/dm^2$ の条件で、 $Ni$ 板を陽極として電気ニッケルめっきを施し、厚さ $0.8\mu m$ のニッケル被覆層を形成した。

さらに、めっきレジスト103を5% $KOH$ 水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト103下の無電解めっき膜112を硫酸と過酸化水素の混合液でエ

ツチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜 112 と電解銅めっき膜 113 からなる  $L/S = 28/28$  で厚さ  $11\mu\text{m}$  の上層導体回路 105 (バイアホール 107 を含む) を形成した。(図 14 参照)。

#### 比較例 4

- 5 ニッケル被覆層を形成しなかったほかは、実施例 14 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。

#### 実施例 16

ニッケル層の代わりに厚さ  $1.1\mu\text{m}$  のスズ層を無電解めっきにより形成したほかは、実施例 14 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。めっき

- 10 液は以下の組成である。

クエン酸ナトリウム	0.34 mol/l
EDTA	0.04 mol/l
塩化スズ	0.04 mol/l
酢酸ナトリウム	0.12 mol/l
15 塩化チタン	0.029 mol/l
液温	70~90°C

#### 実施例 17

ニッケル層の代わりに、コバルト層を無電解めっきにより形成したほかは、実施例 14 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。無電解めっきの条

- 20 件は以下の通りである。

#### [無電界めっき液]

塩化コバルト	0.60 mol/l
次亜リン酸ナトリウム	0.26 mol/l
酒石酸ナトリウム	0.90 mol/l
25 塩化アンモニウム	1.30 mol/l
pH	8~10
液温	90~100°C

#### 実施例 18

ニッケル層の代わりに、パラジウム層を無電解めっきにより形成したほかは、

実施例 14 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。無電解めっきの条件は以下の通りである。

〔無電界めっき液〕

	テトラミンパラジウムクロライド	5.4 g / l
5	EDTA ナトリウム塩	33.6 g / l
	アンモニア	350 g / l
	ヒドラジン	0.3 g / l
	液温	90℃

上記実施例および比較例で得られた配線板について、断面を光学顕微鏡で観察して、導体回路の溶解および Cu-Ni-P 粗化層の未析出を観察した。

実施例 14 ~ 18 では、導体回路の溶解はみられなかったが、比較例 4 では、電源層（プレーン層）の一部に溶解が見られた。

また、実施例 14 ~ 18 では、Cu-Ni-P からなる針状合金のめっき処理を行った際、10 ターンでもめっきの未析出はなかったが、比較例 4 では、3 ターンでめっきの未析出が生じた。

さらに、形成可能なパターン幅（L/S）に関し、実施例 14 ~ 18 では、15 / 15  $\mu\text{m}$  と小さなパターン幅が形成可能であったが、比較例では、30 / 30 と大きなパターン幅しか形成することができなかった。

20 実施例 19

(1) BT（ビズマレイミドトリアジン）樹脂からなる厚さ 1.0 mm の基板 1 の両面に 18  $\mu\text{m}$  の銅箔 2 がラミネートされている BT レジン銅張積層板（三菱ガス化学社製、商品名：HL830-1.0T12D）を出発材料とした（図 15 (a) 参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔して貫通孔を形成し（図 15 (b) 参照）、次いで、パラジウムスズコロイドを表面に付着させ、下記組成の無電解めっき水溶液を用い、下記条件にて無電解めっきを施し、基板全面に 0.7  $\mu\text{m}$  の無電解めっき膜を形成した。

〔無電解めっき水溶液〕

EDTA	60 g / l
------	----------

	硫酸銅	10 g / l
	HCHO	8 ml / l
	NaOH	10 g / l
	$\alpha$ 、 $\alpha'$ - ビピリジル	80 mg / l
5	ポリエチレングリコール (PEG)	0.1 g / l

[無電解めっき条件]

70℃の液温度で10分

さらに、下記組成の電気銅めっき水溶液で下記条件にて電解銅めっきを施し、厚さ15  $\mu$ mの電解銅めっき膜を形成した。

10 [電解めっき水溶液]

硫酸	170 ~ 200 g / l
硫酸銅	50 ~ 70 g / l
添加剤 (アテックスジャパン社製、商品名: カバラシドGL)	20 ~ 40 ml / l

15 [電解めっき条件]

電流密度	1.5 ~ 2.3 A / dm <sup>2</sup>
温度	23 ~ 26 °C

(2) 上記工程により基板全面に導体層3 (スルーホール3aを含む) を形成した基板 (図15 (c) 参照) を水洗いし、乾燥させた後、該基板をNaOH (20 g / l)、NaClO<sub>2</sub> (50 g / l)、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (15.0 g / l) を含む水溶液からなる酸化浴 (黒化浴)、および、NaOH (2.7 g / l)、NaBH<sub>4</sub> (1.0 g / l) を含む水溶液からなる還元浴を用いた酸化還元処理に供し、そのスルーホール3aを含む導体層3の全表面に粗化面4を設けた (図15 (d) 参照)。

25 (3) 次に、平均粒径15  $\mu$ mの銅粒子を含む金属粒子ペースト (タツタ電線社製、DDペースト: 非導電性穴埋め銅ペースト) を、スルーホール3a内にスクリーン印刷によって充填し、100℃で30分、180℃で2時間の条件で乾燥、硬化させた。そして、導体層3表面に形成された粗化面4およびスルーホール3aからはみ出た金属粒子ペースト5を、#400のベルト研磨紙 (三共理化学社

製)を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さらに、このベルトサンダー研磨による傷を取り除くため、アルミナ研磨やSiC研粒によるバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した(図15(e)参照)。

(4) 上記(3)で平坦化した基板表面に、常法に従ってパラジウムコロイド触媒を付着させてから無電解めっきを施すことにより、厚さ0.6 $\mu$ mの無電解銅めっき膜6を形成した(図15(f)参照)。

(5) ついで、以下の条件で電気銅めっきを施し、厚さ15 $\mu$ mの電気銅めっき膜7を形成し、後述する図16(b)の工程において、下層導体回路9となる部分の厚付け、および、スルーホール3aに充填された金属粒子ペースト5を覆う導体層10となる部分を形成した。

[電気めっき水溶液]

硫酸 170~200 g/l

硫酸銅 50~70 g/l

添加剤 (アテックジャパン社製、商品名: カパラシドGL)

20~40 ml/l

[電気めっき条件]

電流密度 1.5~2.3 A/dm<sup>2</sup>

温度 23~26 °C

(6) 下層導体回路9および導体層10となる部分を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを貼り付け、マスクを載置して、100mJ/cm<sup>2</sup>で露光した後、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 $\mu$ mのエッチングレジスト8を形成した(図16(a)参照)。

(7) そして、エッチングレジスト8を形成していない部分のめっき膜を、硫酸と過酸化水素との混合液を用いたエッチングにて溶解除去し、さらに、エッチングレジスト8を5%KOHで剥離除去することにより、独立した下層導体回路9および金属粒子ペースト5を覆う導体層10を形成した(図16(b)参照)。

(8) 次に、下層導体回路9および金属粒子ペースト5を覆う導体層10の表面に、Cu-Ni-P合金からなる厚さ2.5 $\mu$ mの粗化層(凹凸層)11を形成し、さらにこの粗化層11の表面に厚さ0.3 $\mu$ mのSn層を形成した(図16

(c) 参照)。これらの層の形成方法は、以下のものである。なお、図 16

(c) には、Sn 層を図示していない。

即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、ついで、塩化パラジウムと有機酸とからなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付着させ、この触媒を活性化し

- 5 した後、硫酸銅 (8 g/l)、硫酸ニッケル (0.6 g/l)、クエン酸 (15 g/l)、次亜リン酸ナトリウム (29 g/l)、ホウ酸 (31 g/l)、界面活性剤 (日信化学工業社製、サーフィノール 465) (0.1 g/l) を含む、pH=9 の無電解めっき浴にて無電解めっきを施し、導体回路の全表面に Cu-Ni-P 合金からなる粗化層 11 (凹凸層) を形成した。さらに、ホウフッ化スズ
- 10 (0.1 mol/l)、チオ尿素 (1.0 mol/l) を含む pH=1.2、温度 50℃ の無電解スズ置換めっき浴に浸漬し、上記粗化層の表面に厚さ 0.3 μm の Sn 層を設けた。

- (9) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本火薬社製、分子量: 2500) の 25% アクリル化物 35 重量部、感光性モノマー (東亜合成社製、商品名: アロニックス M325) 3.15 重量部、消泡剤 (サンノプロ社製、商品名: S-65) 0.5 重量部、イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、商品名: 2E4MZ-CN) 2 重量部、光開始剤であるベンゾフェノン 2 重量部、光増感剤であるミヒラーケトン 0.2 重量部および N-メチルピロリドン (NMP) 1.5 重量部を容器にとり、攪拌、混合することによりエポキシ樹脂のアクリレート
- 20 組成物を調製した。

次に、このエポキシ樹脂のアクリレート組成物をロールコートにて基板の両面に塗布し、層間樹脂絶縁層 12 となる樹脂層 120 を形成した (図 16 (d) 参照)。

- (10) 樹脂層 120 の形成後、80℃ で 10 分間ブリベークを行い、次に、紫外線で露光、現像処理を行い、バイアホール形成用開孔 13 を設けた。さらに、150℃、4 時間の条件で熱硬化を行うことにより層間樹脂絶縁層 12 とした (図 16 (e) 参照)。層間樹脂絶縁層 12 の熱硬化後の厚さは 18 μm であった。

(11) Ni をターゲットにしたスパッタリングを、気圧 0.8 Pa、温度 8

0℃、電力200W、時間20分間の条件で行い、厚さ0.6μmのNi金属層14を層間樹脂絶縁層12の表面に形成した(図17(a)参照)。なお、スパッタリングのための装置として、日本真空技術株式会社製のSV-4540を使用した。

- 5 (12) 上記(11)で金属層14を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを貼り付け、フォトリソグラフィ用マスクフィルムを載置して、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した後、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さが30μmのめっきレジスト16のパターンを形成した(図17(b)参照)。

- 10 (13) さらに、硫酸(150g/l)を含む酸を用い、温度40℃、時間5分の条件でNi金属層14を酸処理し、表面の酸化層を除去した。

(14) 次に、上記(1)に記載した条件と同様の条件で電解めっきを施して、厚さ21μmの電解めっき膜15を形成した。なお、この電解めっき膜15により、導体回路9部分の厚付けおよびバイアホール17部分のめっき充填が行われたことになる(図17(c)参照)。

- 15 (15) そしてさらに、めっきレジスト16を5%NaOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト16の下に存在していたNi金属層14を、40℃の過硫酸ナトリウム(100g/l)を含む水溶液にてエッチング除去し、Ni金属層14、電解銅めっき膜15からなる厚さ16μmの上層導体回路19(バイアホール17を含む)を形成した(図17(d)参照)。

- 20 (16) その後、(9)～(15)の工程を繰り返すことにより、多層化を行った。なお、図18では、図17(d)で形成した上層導体回路19等を有する基板の上に、(9)～(15)の工程を繰り返して、層間樹脂絶縁層12と上層導体回路19等をそれぞれ1層形成し(図18(a)参照)、実施例12(14)と同様にして溶剤レジスト組成物を調製した後、その上に以下のようにして
- 25 溶剤レジスト層を形成した(図18(b)～(c)参照)。

(17) 即ち、多層配線基板の両面に、上記溶剤レジスト組成物を20μmの厚さで塗布し、乾燥処理を行った後、溶剤レジスト開口部となる部分がパターン描画されたフォトリソグラフィ用マスクを溶剤レジスト層に密着させて $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線で露光し、DMTG溶液で現像処理し、開孔を形成した。さら



に、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で加熱処理してソルダーレジスト層を硬化させ、開孔21を有し、その厚さが20μmのソルダーレジストパターン層18を形成した(図18(b)参照)。

- 5 (18) 次に、ソルダーレジストパターン層18を形成した基板を、塩化ニッケル(30g/l)、次亜リン酸ナトリウム(10g/l)、クエン酸ナトリウム(10g/l)からなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開孔21の低部に厚さ5μmのニッケルめっき層を形成した。

- 10 さらに、その基板を、シアン化金カリウム(2g/l)、塩化アンモニウム(75g/l)、クエン酸ナトリウム(50g/l)、次亜リン酸ナトリウム(10g/l)からなる無電解めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層上に、厚さ0.03μmの金めっき層22を形成した。なお、図18(c)においては、形成したニッケルめっき層および金めっき層をを合わせて22の符号を付している。

- 15 (19) そして、ソルダーレジストパターン層18の開孔21にはんだペーストを印刷して、200℃でリフローすることによりはんだバンプ(はんだ体)23を形成し、はんだバンプ23を有する多層プリント配線板を製造した(図18(c)参照)。

#### 実施例20

- 20 Crターゲットを使用し、ガス圧0.9Pa・s、スパッタ時間が20分間の条件でスパッタリングを行い、厚さが0.5μmのCr金属層を形成したほかは、実施例19と同様にして、多層プリント配線板を製造した。

#### 実施例21

- 25 Pdターゲットを使用してPd金属層を形成したほかは、実施例19と同様にして、多層プリント配線板を製造した。

#### 実施例22

Tiターゲットを使用してTi金属層を形成したほかは、実施例19と同様にして、多層プリント配線板を製造した。

#### 比較例5

Ni 金属層を形成した後、酸洗浄を行わなかったほかは、実施例 19 と同様に  
して、多層プリント配線板を製造した。

以上、実施例 19 ～ 22 および比較例 5 で得られた多層プリント配線板につい  
て、ピール強度を測定した。また、金属層と電解銅めっき膜との剥離の有無を光  
5 学顕微鏡を用いて観察した。その結果を下記の表 2 に示した。

表 2

	ピール強度 (kg/cm)	剥離の有無
実施例 19	1. 3	無
実施例 20	1. 1	無
実施例 21	1. 2	無
実施例 22	1. 1	無
比較例 5	1. 2	有

上記表 2 の結果より明らかなように、層間樹脂絶縁層上に金属層を形成した後、  
酸洗浄を行って金属層表面の酸化膜を除去することにより、金属層と電解銅めっ  
き膜との密着性が良好となり、電解銅めっき膜の剥離が防止される。

10

### 実施例 23

(1) BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる厚さ 0. 8 mm の基板 1  
の両面に 18  $\mu$ m の銅箔 2 がラミネートされている BT レジン銅張積層板 (三菱  
ガス化学製、商品名: HL 830-0. 8T12D) を出発材料とした (図 19  
15 (a) 参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し (図 19 (b) 参照)、次  
いでパラジウムスズコロイドを付着させ、下記組成の無電解めっき水溶液で下  
記条件にて無電解めっきを施し、基板全面に 0. 7  $\mu$ m の無電解めっき膜を形成  
した。

[無電解めっき水溶液]

20 EDTA 150 g / l  
硫酸銅 20 g / l

HCHO	30 ml / l
NaOH	40 g / l
$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ピピリジル	80 mg / l
PEG	0.1 g / l

5 [無電解めっき条件]

70℃の液温度で30分.

さらに、下記組成の電解めっき水溶液で下記条件にて電解銅めっきを施し、厚さ15  $\mu$ mの電解銅めっき膜を形成した(図19(c)参照)。

[電解めっき水溶液]

10 硫酸	180 g / l
硫酸銅	80 g / l
添加剤 (アテックジャパン製、商品名: カパラシドGL)	1 ml / l

[電解めっき条件]

15 電流密度	1 A / dm <sup>2</sup>
時間	30分
温度	室温

(2) こうして内層銅パターン(スルーホール3を含む)を形成した基板を、水洗いし、乾燥した後、酸化浴(黒化浴)として、NaOH(20 g / l)、NaClO<sub>2</sub>(50 g / l)、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(15.0 g / l)の水溶液を用い、還元浴として、NaOH(2.7 g / l)、NaBH<sub>4</sub>(1.0 g / l)の水溶液を用いた酸化還元処理に供し、導体回路、スルーホール全表面に粗化層4を設けた(図19(d)参照)。

(3) 銅粒子を含む導電ペースト5をスクリーン印刷により、スルーホール3内に充填し、乾燥、硬化させた。そして、導体上面の粗化層4およびスルーホール3からはみ出した導電ペースト5を、#400のベルト研磨紙(三共理化学製)を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さらにこのベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した(図19(e)参照)。

(4) 前記(3)で平坦化した基板表面に、常法に従ってパラジウムコロイド触媒を付与してから無電解めっきを施すことにより、厚さ $0.6\mu\text{m}$ の無電解銅めっき膜6を形成した(図19(f)参照)。

- (5) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜7を形成し、導体回路9となる部分の厚付け、およびスルーホール3に充填された導電ペースト5を覆う導体層(ふためっき層)10となる部分を形成した。

[電解めっき水溶液]

硫酸  $180\text{g}/\text{l}$

硫酸銅  $80\text{g}/\text{l}$

- 10 添加剤 (アトテックジャパン製、商品名: カパラシドGL)  
 $1\text{mm}/\text{l}$

[電解めっき条件]

電流密度  $1\text{A}/\text{dm}^2$

時間 30分

- 15 温度 室温

(6) 導体回路9および導体層10となる部分を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、マスクを載置して、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光、0.8%炭酸水素ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\mu\text{m}$ のエッチングレジスト8を形成した(図20(a)参照)。

- 20 (7) そして、エッチングレジスト8を形成していない部分のめっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、さらに、めっきレジスト8を5%KOHで剥離除去して、独立した導体回路9および導電ペースト5を覆う導体層(以下、この導体層のことを単に「ふためっき層」という。)10を形成した(図20(b)参照)。

- 25 (8) 次に、導体回路9およびふためっき層10の側面を含む全表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ $2.5\mu\text{m}$ の粗化層(凹凸層)11を形成し、さらにこの粗化層11の表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ のSn層を設けた(図20(c)参照、Sn層については図示しない)。

その形成方法は以下のものである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチン

- グし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8 g/l、硫酸ニッケル0.6 g/l、クエン酸15 g/l、次亜リン酸ナトリウム29 g/l、ホウ酸31 g/l、界面活性剤（日信化学工業製、サーフィノール465）0.1 g/lの水溶液からなるpH=9の無電解めっき浴にてめっきを施し、導体回路9およびふためつき層10の全表面にCu-Ni-P合金の粗化層11を設けた。ついで、ホウフッ化スズ0.1 mol/l、チオ尿素1.0 mol/lの水溶液を用い、温度50℃、pH=1.2の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層11の表面に厚さ0.3 μmのSn層を設けた（Sn層については図示しない）。
- 10 (9) 基板の両面に、厚さ50 μmの熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート（住友3M製、商品名：1592）を温度50～180℃まで昇温しながら圧力10 kg/cm<sup>2</sup>で加熱プレスして積層し、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層12を設けた（図20（d）参照）。
- (10) 波長10.4 μmのCO<sub>2</sub>ガスレーザにて、ポリオレフィン系樹脂からなる樹脂絶縁層12に直径80 μmのバイアホール用開口13を設けた。さらに、CF<sub>4</sub>および酸素混合気体のプラズマ処理により、デスミアおよびポリオレフィン系樹脂絶縁層表面の改質を行った。この改質により、表面には、OH基やカルボニル基、COOH基などの親水性基が確認された。
- 15 なお、酸素プラズマ処理条件は、電力800W、500 mTorr、20分間である。
- (11) Niをターゲットにしたスパッタリングを、気圧0.6 Pa、温度80℃、電力200W、時間5分間の条件で行い、Ni薄膜をポリオレフィン系樹脂絶縁層12の表面に形成した。このとき、形成されたNi金属層の厚さは0.1 μmであった。
- 25 さらに、Ni金属層上に、同様の条件にて厚さ0.1 μmの銅層をスパッタリングで形成した。なお、スパッタリングのための装置は、日本真空技術株式会社製のSV-4540を使用した。
- (12) 前記（11）の処理を終えた基板に対して、前記（1）の無電解めっきを施し、厚さ0.7 μmの無電解めっき膜14を形成した（図21（a）参照）。

(13) 前記(12)で無電解めっき膜14を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、フォトマスクフィルムを載置して、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のめっきレジスト16を設けた(図21(b)参照)。

- 5 (14) さらに、前記(1)の電解めっきを施して、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の電解めっき膜15を形成し、導体回路9部分の厚付け、およびバイアホール17部分のめっき充填を行った(図21(c)参照)。

- 10 (15) そしてさらに、めっきレジスト16を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト16下のNi膜および無電解めっき膜14を硝酸および硫酸/過酸化水素混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、Ni膜、無電解銅めっき膜14および電解銅めっき膜15からなる厚さ $16\text{ }\mu\text{m}$ の導体回路(バイアホール17を含む)とした(図21(d)参照)。

- 15 (16) さらに、前記(8)～(15)の工程を繰り返すことにより、多層配線板を得た(図22(a)参照)。また、実施例12の(14)と同様にしてソルダーレジスト組成物を得た。

(17) 前記(16)で得られた多層配線基板を、垂直に立てた状態でロールコーターの一対の塗布用ロール間に挟み、ソルダーレジスト組成物を $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで塗布した。

- 20 (18) 次いで、 $70^\circ\text{C}$ で20分間、 $70^\circ\text{C}$ で30分間の乾燥処理を行った後、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。

さらに、 $80^\circ\text{C}$ で1時間、 $100^\circ\text{C}$ で1時間、 $120^\circ\text{C}$ で1時間、 $150^\circ\text{C}$ で3時間の条件で加熱処理し、バイアホール、ランド、格子状の電源層の上面の一部が開口した(開口径 $20\text{ }\mu\text{m}$ )ソルダーレジスト層(厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ )18を形成した。

- 25 (19) 次に、ソルダーレジスト層を形成した基板を、塩化ニッケル $30\text{ g}/\text{l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $10\text{ g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $10\text{ g}/\text{l}$ の水溶液からなる $\text{pH}=5$ の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ のニッケルめっき層19を形成した。さらに、その基板を、シアン化金カリウム $2\text{ g}/\text{l}$ 、塩化アンモニウム $75\text{ g}/\text{l}$ 、クエン酸ナトリウム $50\text{ g}/\text{l}$ 、次

亜リン酸ナトリウム 10 g / l の水溶液からなる無電解金めっき液に 93℃ の条件で 23 秒間浸漬して、ニッケルめっき層 19 上に厚さ 0.03 μm の金めっき層 20 を形成した。

- 5 (20) そして、ソルダーレジスト層 18 の開口部に、はんだペーストを印刷して 200℃ でリフローすることによりはんだバンプ 21 を形成し、はんだバンプ 21 を有する多層プリント配線板を製造した (図 22 (b) 参照)。

#### 実施例 24

- 10 本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、三井化学製の TPX (商品名) を使用し、実施例 23 と同じ酸素プラズマ条件にてデスミアし、次いで低圧水銀ランプにて紫外線を 30 ~ 60 秒照射して表面改質を行うことにより、OH 基およびカルボニル基を導入した。

本実施例ではさらに、Pd を、気圧 0.6 Pa、温度 100℃、電力 200 W、時間 2 分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層に厚さ 0.1 μm で付着させたこと以外は、実施例 23 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

#### 15 実施例 25

本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、出光石油化学製の SPS (商品名) を使用し、Ti を、気圧 0.6 Pa、温度 100℃、電力 200 W、時間 5 分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層に厚さ 0.1 μm で付着させたこと以外は、実施例 23 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

#### 20 実施例 26

本実施例では、以下に述べる方法に従って導体回路を形成したこと以外は、実施例 23 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

- 25 即ち、実施例 23 の (8) ~ (9) を実施した後、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層上に市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、フォトマスクフィルムを載置して、100 mJ / cm<sup>2</sup> で露光、0.8% 炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ 10 μm のめっきレジストを設けた。ついで、気圧 0.6 Pa、温度 100℃、電力 200 W、時間 2 分間の条件で Co をスパッタして厚さ 0.1 μm の Co 層を形成した後、めっきレジストを 5% KOH で剥離除去し、Co を触媒として実施例 23 に準じて無電解銅めっきを行い、厚さ 10 μm の導体回

路を形成した。

## 実施例 27

本実施例は、NiにかえてAl、Cr、Sn、Mo、W、Feをスパッタリングしたこと以外は、実施例23と同様にして多層プリント配線板を製造した。

- 5     なお、スパッタリングは、気圧0.6Pa、温度100℃、電力200W、時間2分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層表面に厚さ0.1μmで付着させた。

このようにして製造した実施例にかかる多層プリント配線板について、ピール強度を測定した。

- 10     また、配線板を128℃で48時間放置した後の反り量の増加率を測定した。さらに、配線板を-55℃～125℃で500サイクル試験した。

加えて、ICチップを実装した後、相対湿度100%雰囲気下で、室温で100時間駆動した後のマイグレーションの有無を評価した。マネグレーションの有無は、層間導通の有無で判断した。これらの結果を表3に示す。

15     表 3

		ピール強度 (kg/cm)	増加率 (%)	マイグレーション	クラック
実施例23	(Ni)	2.4	1	無	無
実施例24	(Pd)	2.0	1	無	無
実施例25	(Ti)	1.5	1	無	無
実施例26	(Co)	2.0	1	無	無
実施例27-1	(Cr)	2.0	1	無	無
実施例27-2	(Sn)	2.0	1	無	無
実施例27-3	(Mo)	1.8	1	無	無
実施例27-4	(W)	1.5	1	無	無
実施例27-5	(Al)	1.6	1	無	無

表3に示す結果から明らかなように、実施例にかかる配線板は、層間樹脂絶縁層に粗化面を設けていないにも関わらず、十分なピール強度が確保されていた。

- また、実施例にかかる配線板は、放熱性が悪いにも関わらず、Ni、Pdなどの金属により銅の拡散が抑制されているので、マイグレーションもなく層間絶縁が  
20     確保されていた。しかも、反りの増加も抑制されていた。

即ち、樹脂基板の両面にビルドアップ層が形成され、かつ、樹脂絶縁層の表面



に直に設けられた、周期律表の第4 A族から第1 B族で第4～第7周期の金属であってCuを除いた金属から選ばれる少なくとも1種の金属によって構成される金属層を介して、導体層が形成されることにより、第五群の本発明の効果を奏するのである。

5

## 実施例 28

(1) コア基板としては、BT（ビスマレイミドトリアジン）樹脂からなる厚さ0.8mmの基板1の両面に18 $\mu$ mの銅箔2がラミネートされているBTレジ  
ン銅張積層板（三菱ガス化学製、商品名：HL830-0.8T12D）を出発  
10 材料とした（図23（a）参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔し（図2  
3（b）参照）、次いでパラジウムスズコロイドを付着させ、下記組成の無電  
解めっき水溶液で下記条件にて無電解めっきを施し、基板全面に0.7 $\mu$ mの無  
電解めっき膜を形成した。

### [無電解めっき水溶液]

15	EDTA	150 g/l
	硫酸銅	20 g/l
	HCHO	30 ml/l
	NaOH	40 g/l
	$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビピリジル	80 mg/l
20	PEG	0.1 g/l

### [無電解めっき条件]

70℃の液温度で30分

さらに、下記組成の電解めっき水溶液で下記条件にて電解銅めっきを施し、厚  
さ15 $\mu$ mの電解銅めっき膜からなる内層導体回路2およびスルーホール3を形  
25 成した（図23（c）参照）。

### [電解めっき水溶液]

硫酸	180 g/l
硫酸銅	80 g/l

添加剤（アトテックジャパン製、商品名：カパラシドGL）

1 ml / 1

## [電解めっき条件]

電流密度 1 A / dm<sup>2</sup>

時間 30分

5 温度 室温

(2) こうして内層銅パターン (スルーホール3を含む) を形成した基板1を、水洗し、乾燥した後、酸化浴 (黒化浴) として、NaOH (20 g / l)、NaClO<sub>2</sub> (50 g / l)、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (15.0 g / l) の水溶液を用い、還元浴として、NaOH (2.7 g / l)、NaBH<sub>4</sub> (1.0 g / l) の水溶液を用いた酸化還元処理に供し、内層導体回路2、スルーホール3の全表面に粗化層4を設けた (図23 (d) 参照)。

(3) 次に、銅粒子を含む導電ペースト5をスクリーン印刷により、スルーホール3内に充填し、乾燥、硬化させた。そして、内層導体回路2上面の粗化層4およびスルーホール3からはみ出した導電ペースト5を、#400のベルト研磨紙 (三共理化学製) を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さらにこのベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した (図23 (e) 参照)。

(4) 前記 (3) で平坦化した基板表面に、常法に従ってパラジウムコロイド触媒を付与してから無電解めっきを施すことにより、厚さ0.6 μmの無電解銅めっき膜6を形成した (図23 (f) 参照)。

(5) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ15 μmの電解銅めっき膜7を形成し (図24 (a) 参照)、導体回路9となる部分の厚付け、およびスルーホール3に充填された導電ペースト5を覆う導体層 (ふためっき層) 10となる部分を形成した (図24 (b) 参照)。

## 25 [電解めっき水溶液]

硫酸 180 g / l

硫酸銅 80 g / l

添加剤 (アトテックジャパン製、商品名: カパラシドGL)

1 ml / 1

## [電解めっき条件]

電流密度	$1 \text{ A/dm}^2$
時間	30分
温度	室温

- 5 (6) 導体回路9および導体層10となる部分を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、マスクを載置して、 $100 \text{ mJ/cm}^2$ で露光、0.8%炭酸水素ナトリウムで現像処理し、厚さ $15 \mu\text{m}$ のエッチングレジスト8を形成した(図24(a)参照)。

- 10 (7) そして、エッチングレジスト8を形成していない部分のめっき膜を、硫酸と過酸化水素の混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、さらに、めっきレジスト8を5%KOHで剥離除去して、独立した導体回路9および導電ペースト5を覆うスルーホール被覆導体層(以下、この導体層のことを単に「ふためっき層」という。)10を形成した(図24(b)参照)。

- 15 (8) 次に、導体回路9およびふためっき層10の側面を含む全表面にCu-Ni-P合金からなる厚さ $2.5 \mu\text{m}$ の粗化層(凹凸層)11を形成し、さらにこの粗化層11の表面に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のSn層を設けた(図24(c)参照、Sn層については図示しない)。

- その形成方法は以下のようなものである。即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 $8 \text{ g/l}$ 、硫酸ニッケル $0.6 \text{ g/l}$ 、クエン酸 $15 \text{ g/l}$ 、次亜リン酸ナトリウム $29 \text{ g/l}$ 、ホウ酸 $31 \text{ g/l}$ 、界面活性剤(日信化学工業製、サーフィノール465) $0.1 \text{ g/l}$ の水溶液からなる $\text{pH}=9$ の無電解めっき浴にてめっきを施し、導体回路9およびふためっき層10の全表面にCu-Ni-P合金の粗化層11を設けた。ついで、ホウフッ化スズ $0.1 \text{ mol/l}$ 、チオ尿素 $1.0 \text{ mol/l}$ の水溶液を用い、温度 $50^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=1.2$ の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層11の表面に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のSn層を設けた(Sn層については図示しない)。

- 25 (9) 基板の両面に、厚さ $50 \mu\text{m}$ の熱硬化型ポリオレフィン樹脂シート(住友3M製、商品名:1592)を温度 $50\sim180^\circ\text{C}$ まで昇温しながら圧力 $10 \text{ k}$

g/cm<sup>2</sup>で加熱プレスして積層し、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層12を設けた(図24(d)参照)。

(10) 次に、波長10.4 μmのCO<sub>2</sub>ガスレーザにて、ポリオレフィン系樹脂からなる樹脂絶縁層12に直径80 μmのバイアホール用開口13を設けた。

- 5 さらに、CF<sub>4</sub>および酸素混合気体のプラズマ処理により、デスミアおよびポリオレフィン系樹脂絶縁層表面の改質を行った。この改質により、表面には、OH基やカルボニル基、COOH基などの親水性基が確認された。

なお、酸素プラズマ処理条件は、電力800W、500mTorr、20分間である。

- 10 (11) 次に、上記ポリオレフィン系樹脂絶縁層12の表面にNiをターゲットにして、気圧0.6 Pa、温度80℃、電力200W、時間5分間の条件でスパッタリングを行い、Ni薄膜を形成した。このとき、形成されたNi金属層の厚さは0.1 μmであった。

- 15 さらに、図25(a)に示すように、最下層のNi金属層上に、同様の条件にて厚さ0.1 μmの銅層をスパッタリングで形成した。なお、スパッタリングのための装置は、日本真空技術株式会社製のSV-4540を使用した。

(12) そして、前記(11)の処理を終えた基板に対して、前記(1)の無電解めっきを施し、厚さ0.7 μmの無電解めっき膜14を形成した(図25(a)参照)。

- 20 (13) 前記(12)で無電解めっき膜14を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを張りつけ、フォトリソマスクフィルムを載置して、100 mJ/cm<sup>2</sup>で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ15 μmのめっきレジスト16を設けた(図25(b)参照)。

- 25 (14) 前記(1)の電解めっきを施して、厚さ15 μmの電解めっき膜15を形成し、導体回路9部分の厚付け、およびバイアホール17部分のめっき充填を行った(図25(c)参照)。

さらに、塩化ニッケル30 g/l、次亜リン酸ナトリウム10 g/l、クエン酸ナトリウム10 g/lの水溶液からなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に1分間浸漬して、厚さ0.1 μmのニッケルめっき層19を形成した。

(15) そしてさらに、めっきレジスト16を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト16下のNi膜および無電解めっき膜14を硝酸および硫酸/過酸化水素混合液を用いるエッチングにて溶解除去し、Ni膜、無電解銅めっき膜14および電解銅めっき膜15からなる厚さ16 $\mu$ mの導体回路(バイアホール17を含む)とした(図25(d)参照)。

(16) さらに、前記(8)～(15)の工程を繰り返すことにより、多層プリント配線板を得た(図26(a)参照)。また、実施例12の(14)と同様にしてソルダーレジスト組成物を得た。

(17) 次に、前記(16)で得られた多層プリント配線板を、垂直に立てた状態でロールコーターの一対の塗布用ロール間に挟み、ソルダーレジスト組成物を20 $\mu$ mの厚さで塗布した。

(18) 次いで、70℃で30分間の乾燥処理を行った後、1000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線で露光し、DMTG現像処理した。さらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件で加熱処理し、バイアホール、ランド、格子状の電源層の上面の一部が開口した(開口径200 $\mu$ m)ソルダーレジスト層(厚さ20 $\mu$ m)18を形成した。

(19) 次に、その基板を、シアン化金カリウム2g/l、塩化アンモニウム75g/l、クエン酸ナトリウム50g/l、次亜リン酸ナトリウム10g/lの水溶液からなる無電解金めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケル層上に厚さ0.03 $\mu$ mの金めっき層20を形成した。

(20) そして、ソルダーレジスト層18の開口部に、はんだペーストを印刷して200℃でリフローすることによりはんだバンプ21を形成し、はんだバンプ21を有する多層プリント配線板を製造した(図26(b)参照)。

#### 実施例29

本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、三井化学製のTPX(商品名)を使用し、実施例28と同じ酸素プラズマ条件にてデスミア処理し、次いで低圧水銀ランプにて紫外線を30～60秒照射して表面改質を行うことにより、OH基およびカルボニル基を導入した。

本実施例ではさらに、Pdを、気圧0.6Pa、温度100℃、電力200W、

時間 2 分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層および導体回路表面に厚さ 0.1  $\mu\text{m}$  で付着させたこと以外は、実施例 28 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

### 実施例 30

- 5 本実施例では、ポリオレフィン系樹脂として、出光石油化学製の SPS (商品名) を使用し、Ti を、気圧 0.6 Pa、温度 100°C、電力 200 W、時間 5 分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層および導体回路に厚さ 0.1  $\mu\text{m}$  で付着させたこと以外は、実施例 28 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

### 実施例 31

- 10 本実施例では、Ni にかえて Cr、Sn、Mo、W、Fe をスputタリングしたこと以外は、実施例 28 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

なお、スputタリングは、気圧 0.6 Pa、温度 100°C、電力 200 W、時間 2 分間の条件でポリオレフィン系樹脂絶縁層表面および導体回路に厚さ 0.1  $\mu\text{m}$  で付着させた。

- 15 このようにして製造した実施例にかかる多層プリント配線板について、ピール強度を測定した。

さらに、配線板を -55°C ~ 125°C で 500 サイクル試験した。

- 加えて、IC チップを実装した後、相対湿度 100% 雰囲気下で、室温で 1000 時間駆動した後のマイグレーションの有無を評価した。マネグレーションの有無は、層間導通の有無で判断した。また、製造できる最小の L/S を調べ、こ  
20 れらの結果を表 4 に示す。

表 4

		ピール強度 (kg/cm)	マイグレーション	クラック	L/S ( $\mu\text{m}$ )
実施例 28	(Ni)	2.4	無	無	15/15
実施例 29	(Pd)	2.0	無	無	15/15
実施例 30	(Ti)	1.5	無	無	15/15
実施例 31-1	(Cr)	2.0	無	無	15/15
実施例 31-2	(Sn)	2.0	無	無	15/15
実施例 31-3	(Mo)	2.0	無	無	15/15
実施例 31-4	(W)	1.8	無	無	15/15

表4に示す結果から明らかなように、実施例にかかる配線板は、層間樹脂絶縁層に粗化面を設けていないにも関わらず、十分なピール強度が確保されていた。

- また、本発明の実施例にかかる配線板は、放熱性が悪いにも関わらず、Ni、Pdなどの金属により銅の拡散が抑制されているので、マイグレーションもなく
- 5 層間絶縁が確保されていた。

即ち、樹脂基板の両面にビルドアップ層が形成され、かつ、導体回路の表面に設けられた、周期律表の第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属であってCuを除いた金属から選ばれる少なくとも1種の金属層が形成されることにより、本発明の効果を奏することがわかる。

- 10 また、本発明では、 $L/S = 15/15 \mu m$ の微細な配線を形成することができる。

### 実施例32

- (1) BT（ビズマレイミドトリアジン）樹脂からなる厚さ0.8mmの基板1の
- 15 両面に $18 \mu m$ の銅箔2がラミネートされているBTレジン銅張積層板（三菱ガス化学社製、商品名：HL830-0.8T12D）を出発材料とした（図29（a）参照）。まず、この銅張積層板をドリル削孔して貫通孔を形成し（図29（b）参照）、次いで、パラジウムスズコロイドを表面に付着させ、下記組成の無電解めっき水溶液を用い、下記条件にて無電解めっきを施し、基板全面に0.
- 20  $7 \mu m$ の無電解めっき膜を形成した。

#### [無電解めっき水溶液]

EDTA	150	g/l
硫酸銅	20	g/l
HCHO	30	ml/l
25 NaOH	40	g/l
$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ピピリジル	80	mg/l
ポリエチレングリコール（PEG）	0.1	g/l

#### [無電解めっき条件]

70℃の液温度で30分

さらに、下記組成の電気銅めっき水溶液で下記条件にて電気銅めっきを施し、厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の電気銅めっき膜を形成した。

[電気めっき水溶液]

	硫酸	180 g/l
5	硫酸銅	80 g/l
	添加剤 (アテックスジャパン社製、商品名: カパラシドGL)	
		1 ml/l

[電気めっき条件]

	電流密度	1 A/dm <sup>2</sup>
10	時間	30 分
	温度	室温

(2) 上記工程により基板全面に導体層 3 (スルーホール 3a を含む) を形成した基板 (図 29 (c) 参照) を水洗いし、乾燥させた後、該基板を NaOH (20 g/l)、NaClO<sub>2</sub> (50 g/l)、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (15.0 g/l) を含む水溶液からなる酸化浴 (黒化浴)、および、NaOH (2.7 g/l)、NaBH<sub>4</sub> (1.0 g/l) を含む水溶液からなる還元浴を用いた酸化還元処理に供し、そのスルーホール 3a を含む導体層 3 の全表面に粗化面 4 を設けた (図 29 (d) 参照)。

(3) 次に、平均粒径  $15\ \mu\text{m}$  の銅粒子を含む金属粒子ペースト (タツタ電線社製、DDペースト: 非導電性穴埋め銅ペースト) を、スルーホール 3a 内にスクリーン印刷によって充填し、 $100^\circ\text{C}$  で 30 分、 $180^\circ\text{C}$  で 2 時間の条件で乾燥、硬化させた。そして、導体層 3 表面に形成された粗化面 4 およびスルーホール 3a からはみ出た金属粒子ペースト 5 を、#400 のベルト研磨紙 (三共理化学社製) を用いたベルトサンダー研磨により除去し、さらに、このベルトサンダー研磨による傷を取り除くため、アルミナ研磨や SiC 研粒によるバフ研磨を行い、基板表面を平坦化した (図 29 (e) 参照)。

(4) 上記 (3) で平坦化した基板表面に、常法に従ってパラジウムコロイド触媒を付着させてから無電解めっきを施すことにより、厚さ  $0.6\ \mu\text{m}$  の無電解銅めっき膜 6 を形成した (図 29 (f) 参照)。



(5) ついで、以下の条件で電気銅めっきを施し、厚さ  $15 \mu\text{m}$  の電気銅めっき膜 7 を形成し、後述する図 30 (b) の工程において、下層導体回路 9 となる部分の厚付け、および、スルーホール 3 a に充填された金属粒子ペースト 5 を覆う導体層 10 となる部分を形成した。

5      [電気めっき水溶液]

硫酸	180 g/l
硫酸銅	80 g/l
添加剤 (アトテックジャパン社製、商品名: カパラシド GL)	1 ml/l

10      [電気めっき条件]

電流密度	1 A/dm <sup>2</sup>
時間	30 分
温度	室温

(6) 下層導体回路 9 および導体層 10 となる部分を形成した基板の両面に、市販の感光性ドライフィルムを貼り付け、マスクを載置して、 $100 \text{ mJ/cm}^2$  で露光した後、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ  $15 \mu\text{m}$  のエッチングレジスト 8 を形成した (図 30 (a) 参照)。

(7) そして、エッチングレジスト 8 を形成していない部分のめっき膜を、硫酸と過酸化水素との混合液を用いたエッチングにて溶解除去し、さらに、エッチングレジスト 8 を 5% KOH で剥離除去することにより、独立した下層導体回路 9 および金属粒子ペースト 5 を覆う導体層 10 を形成した (図 30 (b) 参照)。

(8) 次に、下層導体回路 9 および金属粒子ペースト 5 を覆う導体層 10 の表面に、Cu-Ni-P 合金からなる厚さ  $2.5 \mu\text{m}$  の粗化層 (凹凸層) 11 を形成し、さらにこの粗化層 11 の表面に厚さ  $0.3 \mu\text{m}$  の Sn 層を形成した (図 30 (c) 参照)。これらの層の形成方法は、以下のようなものである。なお、図 30 (c) には、Sn 層を図示していない。

即ち、基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、ついで、塩化パラジウムと有機酸とからなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付着させ、この触媒を活性化した後、硫酸銅 (8 g/l)、硫酸ニッケル (0.6 g/l)、クエン酸 (15 g

／1)、次亜リン酸ナトリウム(29 g／1)、ホウ酸(31 g／1)、界面活性剤(日信化学工業社製、サーフィノール465)(0.1 g／1)を含む、pH=9の無電解めっき浴にて無電解めっきを施し、導体回路の全表面にCu-Ni-P合金からなる粗化層11(凹凸層)を形成した。さらに、ホウフッ化スズ(0.1 mol／1)、チオ尿素(1.0 mol／1)を含むpH=1.2、温度50℃の無電解スズ置換めっき浴に浸漬し、上記粗化層の表面に厚さ0.3 μmのSn層を設けた。

(9) 次に、上記工程を経た樹脂基板の両面に、厚さ50 μmの熱硬化型ポリオレフィン系樹脂シート(住友3M社製、1592)を温度50～200℃まで昇温しながら圧力10 kg／cm<sup>2</sup>で加熱プレスして積層し、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層12を設けた(図30(d)参照)。

(10) 次に、波長10.4 μmのCO<sub>2</sub>ガスレーザにて、ポリオレフィン系樹脂からなる層間樹脂絶縁層12に直径80 μmのバイアホール用開孔13を設けた。この後、酸素プラズマを用いてデスミア処理を行った(図30(e)参照)。

(11) 次に、層間樹脂絶縁層の表面洗浄、表面改質を目的として、スパッタリングによるフィルムのエッチングを行った。このスパッタリングは、徳田製作所製、CFS-12P-100を用い、内部をアルゴンガスで置換した後、気圧0.6 Pa、基板温度70℃、電力(RF)200 W、時間2分間の条件で行った。

(12) 次に、同じ装置を用い、アルゴンガス雰囲気の下、Niをターゲットにしたスパッタリングを、気圧0.6 Pa、基板温度70℃、電力(DC)400 W、時間1分間の条件で行い、Ni層からなる第1の導体層14aをポリオレフィン系層間樹脂絶縁層12の表面に形成した。このとき、形成された第1の導体層14aの厚さは0.05 μmであった。

(13) 次に、第1の導体層14a上に、スパッタリングによりCu層からなる第2の導体層14bを形成した(図31(a))。スパッタリングの条件は、電力(DC)4500 W、時間2分間としてほかは、第1の導体層14aの形成条件と同じとした。このとき形成されたCu層の厚さは、0.15 μmであった。

なお、図31(b)以降では、第1の導体層14aと第2の導体層14bとを合わせて14としている。

(14) 上記処理を終えた基板の両面に、市販の感光性ドライフィルム（ニチゴーモートン社製、NIT-215）を貼り付け、フォトマスクフィルムを載置して、 $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光した後、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のめっきレジスト16のパターンを形成した（図31（b）参照）。

- 5 (15) 次に、上記(1)に記載した条件とほぼ同様の条件で電気めっきを施して、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の電気めっき膜15を形成した。なお、この電気めっき膜15により、導体回路9部分の厚付けおよびバイアホール17部分のめっき充填が行われたことになる（図31（c）参照）。

- 10 (16) そしてさらに、めっきレジスト16を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト16の下に存在していた第1の導体層（Ni層）14aおよび第2の導体層（Cu層）14bを硫酸一過酸化水素混合水溶液を用いるエッチングにて溶解除去し、第1の導体層（Ni層）14a、第2の導体層（Cu層）14bおよび電気銅めっき膜15からなる厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の導体回路19（バイアホール17を含む）を形成した（図31（d）参照）。

- 15 (17) その後、導体回路19（バイアホール17を含む）上にNiめっき層20を形成し（図32（a））、（9）～（16）の工程を繰り返すことにより、多層化を行った。なお、図面においては、図32（b）以降、多層化の工程を省略し、1層の層間樹脂絶縁層12と上層導体回路19上にソルダーレジスト層を形成している（図32（b）～（c）参照）。ソルダーレジスト層の形成方法は、  
20 以下のようになる。

- (18) 即ち、まず、実施例12の（14）と同様にしてソルダーレジスト組成物を調製した。次に、多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を $20\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、乾燥処理を行った後、ソルダーレジスト開口部となる部分がパターン描画されたフォトマスクをソルダーレジスト層に密着させて $100\text{ mJ}/\text{cm}$ の紫外線で露光し、DMTG溶液で現像処理し、開孔を形成した。  
25 さらに、 $80^\circ\text{C}$ で1時間、 $100^\circ\text{C}$ で1時間、 $120^\circ\text{C}$ で1時間、 $150^\circ\text{C}$ で3時間の条件で加熱処理してソルダーレジスト層を硬化させ、開孔21を有し、その厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ のソルダーレジストパターン層18を形成した（図32（b）参照）。

(19) 次に、ソルダーレジストパターン層18を形成した基板を、塩化ニッケル(30g/l)、次亜リン酸ナトリウム(10g/l)、クエン酸ナトリウム(10g/l)からなるpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開孔21の低部に厚さ5μmのニッケルめっき層を形成した。

- 5 さらに、その基板を、シアン化金カリウム(2g/l)、塩化アンモニウム(75g/l)、クエン酸ナトリウム(50g/l)、次亜リン酸ナトリウム(10g/l)からなる無電解めっき液に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層上に、厚さ0.03μmの金めっき層22を形成した。なお、図32(c)においては、形成したニッケルめっき層および金めっき層を合わせて
- 10 22の符号を付している。

(20) そして、ソルダーレジストパターン層18の開孔21にはんだペーストを印刷して、200℃でリフローすることによりはんだバンプ(はんだ体)23を形成し、はんだバンプ23を有する多層プリント配線板を製造した(図32(c)参照)。

- 15 このようにして多層プリント配線板を製造した後、エッチング残りがあるか否かを観察したところエッチング残りはみられなかった。

#### 実施例33~43

下記の表5に示した金属を用いて第一の導体層14aおよび第2の導体層14bを形成した以外は、実施例1と同様にして多層プリント配線板を製造した。

- 20 また、製造した多層プリント配線板について、エッチング残りがあるか否かを観察した。結果を表5に示す。

表 5

	第1の導体層 の金属	第2の導体層 の金属	エッチング 残り
実施例 33	N i	S n	無
実施例 34	N i	P b	無
実施例 35	A l	C u	無
実施例 36	A l	P b	無
実施例 37	A l	S n	無
実施例 38	A l	F e	無
実施例 39	T i	C u	無
実施例 40	T a	S n	無
実施例 41	C o	C u	無
実施例 42	N b	S n	無
実施例 43	C r	C u	無
比較例 6	N i	—	有

表5に示したように、製造した多層プリント配線板は、いずれもエッチング残りはなかった。

#### 比較例 6

- 5 実施例 3 2 と同様にして、(1) ~ (12) までの工程を行い、N i 層からなる第1の導体層 1 4 a を形成した後、第2の導体層 1 4 b は形成せず、その後、実施例 1 と同様にして、感光性ドライフィルムを用いたエッチングレジストの形成 (14)、電気めっき (15) を行った。

- 10 その後、エッチングレジストを剥離し、実施例 3 2 と同様の酸性エッチング液を用いて第1の導体層 (N i 層) のエッチングを試みたが、エッチングを完全に行うことができなかった。

#### 実施例 4 4

##### A. 無電解めっき用接着剤の調製

実施例 14 と同様にして、無電解めっき用接着剤を得た。

#### B. 多層プリント配線板の製造方法

- (1) 厚さ 1 mm のガラスエポキシ樹脂または BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板 101 の両面に  $18 \mu\text{m}$  の銅箔 108 がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした (図 33 (a) 参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、続いてめっきレジストを形成した後、この基板に無電解銅めっき処理を施してスルーホール 109 を形成し、さらに、銅箔を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板の両面に内層銅パターン (内層導体回路) 104 を形成した。
- 10 内層導体回路 104 を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、 $\text{NaOH}$  (10 g/l)、 $\text{NaClO}_2$  (40 g/l)、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (6 g/l) の水溶液を酸化浴 (黒化浴) とする酸化浴処理を行い、そのスルーホール 109 を含む内層導体回路 104 の全表面に粗化面 104a、109a を形成した (図 33 (b) 参照)。
- 15 (2) エポキシ樹脂を主成分とする樹脂充填剤 110 を、基板の両面に印刷機を用いて塗布することにより、内層導体回路 104 間またはスルーホール 109 内に充填し、加熱乾燥を行った。即ち、この工程により、樹脂充填剤 110 が内層導体回路 104 の間あるいはスルーホール 109 内に充填される (図 33 (c) 参照)。
- 20 (3) 上記 (2) の処理を終えた基板の片面を、ベルト研磨紙 (三共理化学社製) を用いたベルトサンダー研磨により、内層導体回路 104 の表面やスルーホール 109 のランド表面に樹脂充填剤 110 が残らないように研磨し、ついで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。そして、充填した樹脂
- 25 充填剤 110 を加熱硬化させた (図 33 (d) 参照)。
- このようにして、スルーホール 109 等に充填された樹脂充填剤 110 の表層部および内層導体回路 104 上面の粗化層 104a を除去して基板両面を平滑化し、樹脂充填剤 110 と内層導体回路 104 の側面とが粗化面 104a を介して強固に密着し、またスルーホール 109 の内壁面と樹脂充填剤 110 とが粗化面

109aを介して強固に密着した配線基板を得た。

(4) さらに、露出した内層導体回路104およびスルーホール109のランド上面に厚さ $2\mu\text{m}$ のCu-Ni-Pからなる多孔質な合金の粗化層111を形成し、さらにこの粗化層111の表面に厚さ $0.3\mu\text{m}$ のSn層を設けた(図34

5 (a) 参照)。但し、Sn層については図示しない。

その粗化層111の形成方法は以下のものである。即ち、基板をアルカリ脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸とからなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した。

次に、硫酸銅( $3.2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ )、硫酸ニッケル( $2.4 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ )、クエン酸( $5.2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ )、次亜リン酸ナトリウム( $2.7 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ )、ホウ酸( $5.0 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ )、界面活性剤(日信化学工業社製、サーフィノール465)( $1.0 \text{g/l}$ )の水溶液からなるpH=9の無電解めっき浴にて無電解めっきを施し、導体回路の全表面にCu-Ni-P合金からなる粗化層111を形成した。

15 さらに、ホウフッ化スズ( $0.1 \text{mol/l}$ )、チオ尿素( $1.0 \text{mol/l}$ )を含むpH=1.2、温度 $50^\circ\text{C}$ の無電解スズ置換めっき浴に浸漬し、上記粗化層の表面に $0.3\mu\text{m}$ の厚さのSn層を設けた。

(5) 基板の両面に、上記Aにおいて記載した組成の無電解めっき用接着剤をロールコータを用いて2回塗布し、水平状態で20分間放置してから、 $60^\circ\text{C}$ で30分の乾燥を行った(図34(b)参照)。

25 (6) 上記(5)で無電解めっき用接着剤の層を形成した基板の両面に、直径 $85\mu\text{m}$ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により $500 \text{mJ/cm}^2$ 強度で露光した。これをジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)溶液でスプレー現像することにより、その接着剤の層に直径 $85\mu\text{m}$ のバイアホール用開孔106を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀灯により $3000 \text{mJ/cm}^2$ で露光し、 $100^\circ\text{C}$ で1時間、その後 $150^\circ\text{C}$ で5時間の加熱処理を行うことにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開孔(バイアホール用開孔106)を有する厚さ $18\mu\text{m}$ の層間樹脂絶縁層102(102a、102b)を形成した(図34(c)参照)。

(7) バイアホール用開孔 106 を形成した基板を、クロム酸水溶液 (700 g / l) に 73℃ で 20 分間浸漬し、層間樹脂絶縁層 102 の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去してその表面を粗化し、粗化面を得た。その後、中和溶液 (シブレイ社製) に浸漬してから水洗いした (図 34 (d) 参照)。

- 5 さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒 (アトテック社製) を付与することにより、層間絶縁材層 102 の表面およびバイアホール用開孔 106 の内壁面に触媒核を付着させた。

(8) 次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ 0.8  $\mu$ m の無電解銅めっき膜 112 を形成した (図 35 (a) 参照)。

10 [無電解めっき水溶液]

EDTA 60 g / l

硫酸銅 10 g / l

HCHO 6 ml / l

NaOH 10 g / l

15  $\alpha$ 、 $\alpha'$  - ビピリジル 80 mg / l

ポリエチレングリコール (PEG) 0.1 g / l

[無電解めっき条件]

60℃ の液温度で 20 分

- (9) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜 112 に貼り付け、マスクを載置して、100 mJ / cm<sup>2</sup> で露光し、0.8% 炭酸ナトリウム水溶液で現像処理することにより、めっきレジスト 103 を設けた (図 35 (b) 参照)。

(10) ついで、以下の条件で電気銅めっきを施し、厚さ 13  $\mu$ m の電気銅めっき膜 113 を形成した。

[電気めっき水溶液]

25 硫酸 180 g / l

硫酸銅 80 g / l

添加剤 (アトテックジャパン社製、カパラシド GL)

1 ml / l

[電気めっき条件]



電流密度	1 A / d m <sup>2</sup>
時間	30分
温度	室温

(11) さらに 塩化ニッケル (30 g / l)、次亜りん酸ナトリウム (10 g / l)、クエン酸ナトリウム (10 g / l) の水溶液 (90℃) の無電解ニッケル浴に浸漬し、電気銅めっき膜 113 上に厚さ 1.2 μm のニッケル膜 114 を形成した (図 35 (c) 参照)。

(12) めっきレジスト 103 を 5% KOH 水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト 103 下の無電解めっき膜 112 を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜 112 と電気銅めっき膜 113 とニッケル膜 114 とからなる L / S = 28 / 28 で厚さ 11 μm の上層導体回路 105 (バイアホール 107 を含む) を形成した (図 35 (d) 参照)。

(13) 次に、上記 (12) の工程が終了した基板を液温が 25℃で、その濃度が 6.0 モル / l の塩酸に 3 分間浸漬し、表面に形成されている酸化膜を除去した後、上記 (4) と同様の処理を行い、上層導体回路 105 の表面に厚さ 2 μm の Cu-Ni-P 合金粗化層 111 を形成した。

(14) 続いて、上記 (5) ~ (13) の工程を繰り返すことにより、さらに上層の上層導体回路 105、バイアホール 107、粗化層 111 を形成し、最後に開孔を有するソルダーレジスト層 115 の形成、ニッケルめっき膜 116 および金めっき膜 117 の形成を行った後、はんだバンプ 118 を形成し、はんだバンプ 118 を有する多層プリント配線板を得た (図 36 (a) ~ 図 37 (c) 参照)。

なお、上記工程においても、ニッケルめっき膜 116 を形成した後、この基板を液温が 25℃で、その濃度が 6.0 モル / l の塩酸溶液に 3 分間浸漬し、表面に形成された酸化膜を除去した。

#### 実施例 45

上記実施例 44 (11) の工程において、硫酸ニッケル 240 g / l、塩化ニッケル 45 g / l、ほう酸 30 g / l からなる電気ニッケルめっき浴を用い、銅電気めっき膜上に厚さ 0.6 μm の電気ニッケル膜を形成した。

上記実施例 4 4 の (1 3) の工程において、液温が 4 0℃で、その濃度が 4.0 モル/1 の塩酸溶液に上記 (1 2) の工程を経た基板を 5 分間浸漬し、表面に形成されている酸化膜を除去したほかは、実施例 4 4 と同様に多層プリント配線板を製造した。

5 実施例 4 6

上記実施例 4 4 の (1 3) の工程において、液温が 2 0℃で、その濃度が 1 0.0 モル/1 の塩酸溶液に上記 (1 2) の工程を経た基板を 1 分間浸漬し、表面に形成されている酸化膜を除去したほかは、実施例 4 4 と同様に多層プリント配線板を製造した。

10 比較例 7

上記実施例 4 4 における (1 3) の工程を実施しなかったほかは、実施例 4 4 と同様に多層プリント配線板を製造した。

比較例 8

15 上記実施例 4 4 の (1 3) の工程において、液温が 2 5℃で、その濃度が 4 モル/1 の硫酸水溶液に上記 (1 2) の工程を経た基板を 5 分間浸漬したほかは、実施例 4 4 と同様に多層プリント配線板を製造した。

比較例 9

20 上記実施例 4 4 の (1 3) の工程において、液温が 2 5℃で、その濃度が 6 モル/1 のリン酸水溶液に上記 (1 2) の工程を経た基板を 5 分間浸漬したほかは、実施例 4 4 と同様に多層プリント配線板を製造した。

比較例 1 0

上記実施例 4 4 の (1 3) の工程において、液温が 2 5℃で、その濃度が 3 モル/1 の硝酸水溶液に上記 (1 2) の工程を経た基板を 5 分間浸漬したほかは、実施例 4 4 と同様に多層プリント配線板を製造した。

25 以上、実施例 4 4 ～ 4 6 および比較例 7 ～ 1 0 で得られた多層プリント配線板について、Cu-Ni-P 合金粗化層に粘着テープを張りつけて剥し、粗化層が剥がれるか否かを確認した。

また、-55～125℃で1000回のヒートサイクル試験を行い、ニッケル膜とCu-Ni-P合金粗化層との剥離の有無を光学顕微鏡により観察した。そ

の結果を下記の表 6 に示した。

表 6

	剥がれの有無	剥離の有無
実施例 44	無	無
実施例 45	無	無
実施例 46	無	無
比較例 7	有	有
比較例 8	有	有
比較例 9	有	有
比較例 10	有	有

上記表 6 の結果より明らかなように、実施例の多層プリント配線板はピール強度が大きく、導体回路 5 やスルーホールランド 7 を構成するニッケル膜 1 4 上の酸化膜を 2.0 ~ 10.0 モル/l の濃度を有する還元性酸の水溶液により除去することにより、導体回路等とその上に形成された Cu-Ni-P 合金粗化層 1 1 との密着性を確保することができ、上記ニッケル膜上に形成された酸化膜に起因する導体回路の剥離を防止することができることが実証された。

一方、比較例 7 ~ 10 において製造された多層プリント配線板は、上記ニッケルめっき膜上の酸化膜に起因してピール強度が小さく、Cu-Ni-P 粗化層が剥離しやすいことがわかった。

#### 実施例 47

##### A. 無電解めっき用接着剤の調製

15 実施例 14 と同様にして、無電解めっき用接着剤を得た。

##### B. 多層プリント配線板の製造方法

(1) 厚さ 1 mm のガラスエポキシ樹脂または BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板 101 の両面に 18  $\mu$ m の銅箔 108 がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした (図 38 (a) 参照)。まず、この銅張積層板

をドリル削孔し、続いてめっきレジストを形成した後、この基板に無電解銅めっき処理を施してスルーホール109を形成し、さらに、銅箔を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板の両面に内層銅パターン（下層導体回路）104を形成した。

- 5 下層導体回路104を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、 $\text{NaOH}$ （10 g/l）、 $\text{NaClO}_2$ （40 g/l）、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ （6 g/l）の水溶液を酸化浴（黒化浴）とする酸化浴処理を行い、そのスルーホール109を含む下層導体回路4の全表面に粗化面104a、109aを形成した（図38（b）参照）。

- 10 （2）エポキシ樹脂を主成分とする樹脂充填剤110を、基板の両面に印刷機を用いて塗布することにより、下層導体回路104間またはスルーホール109内に充填し、加熱乾燥を行った。即ち、この工程により、樹脂充填剤110が下層導体回路104の間あるいはスルーホール109内に充填される（図38（c）参照）。

- 15 （3）上記（2）の処理を終えた基板の片面を、ベルト研磨紙（三共理化学社製）を用いたベルトサンダー研磨により、下層導体回路104の表面やスルーホール109のランド表面に樹脂充填剤110が残らないように研磨し、ついで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。そして、充填した樹脂充填剤110を加熱硬化させた（図38（d）参照）。

- 20 このようにして、スルーホール109等に充填された樹脂充填剤110の表層部および下層導体回路104上面の粗化層104aを除去して基板両面を平滑化し、樹脂充填剤110と下層導体回路104の側面とが粗化面104aを介して強固に密着し、またスルーホール109の内壁面と樹脂充填剤110とが粗化面109aを介して強固に密着した配線基板を得た。

- 25 （4）上記（3）の工程を経た基板を塩化ニッケル（30 g/l）、次亜りん酸ナトリウム（10 g/l）、クエン酸ナトリウム（10 g/l）の水溶液（90℃）の無電解ニッケル浴に浸漬し、下層導体回路4の上面およびスルーホール109のランド上面に厚さ1.2  $\mu\text{m}$ のニッケル被覆層111aを形成した。

（5）さらに、露出した導体回路104およびスルーホール109のランド上面

のニッケル層上に厚さ  $2\mu\text{m}$  の Cu-Ni-P からなる針状または多孔質状の合金の粗化層 111b を形成し、さらにこの粗化層 111b の表面に厚さ  $0.3\mu\text{m}$  の Sn 層を設けた (図 39 (a) 参照)。但し、Sn 層については図示しない。

- 5 その粗化層 111b の形成方法は以下のようなものである。即ち、基板をアルカリ脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd 触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅 ( $3.2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ )、硫酸ニッケル ( $2.4 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ )、クエン酸 ( $5.2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ )、次亜リン酸ナトリウム ( $2.7 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ )、
- 10 ホウ酸 ( $5.0 \times 10^{-1} \text{mol/l}$ )、界面活性剤 (日信化学工業社製、サーフィノール 465) ( $1.0 \text{g/l}$ ) の水溶液からなる  $\text{pH}=9$  の無電解銅めっき浴に基板を浸漬し、浸漬 2 分後から 1 秒に 1 回の割合で縦方向に振動させて、銅導体回路 104 およびスルーホール 109 のランドの表面のニッケル層上に、厚さ  $5\mu\text{m}$  の Cu-Ni-P からなる針状または多孔質状の合金の粗化層 111b を設けた。さらに、ホウフッ化スズ  $0.1 \text{mol/l}$ 、チオ尿素  $1.0 \text{mol/l}$ 、
- 15 温度  $35^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=1.2$  の条件で Cu-Sn 置換反応させ、粗化層の表面に厚さ  $0.3\mu\text{m}$  の Sn 層 (図示せず) を設けた。

(6) 基板の両面に、上記 A において記載した組成の無電解めっき用接着剤をロールコータを用いて 2 回塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、 $60^\circ\text{C}$  で 30 分の乾燥を行った (図 39 (b) 参照)。

- 20 (7) 上記 (6) で無電解めっき用接着剤の層を形成した基板の両面に、直径  $85\mu\text{m}$  の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により  $500 \text{mJ/cm}^2$  強度で露光した。これをジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) 溶液でスプレー現像することにより、その接着剤の層に直径  $85\mu\text{m}$  のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高圧水銀
- 25 灯により  $3000 \text{mJ/cm}^2$  で露光し、 $100^\circ\text{C}$  で 1 時間、その後  $150^\circ\text{C}$  で 5 時間の加熱処理をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口 (バイアホール用開口 106) を有する厚さ  $18\mu\text{m}$  の層間樹脂絶縁層 102 (102a、102b) を形成した (図 39 (c) 参照)。

(8) バイアホール用開口 106 を形成した基板を、クロム酸水溶液 ( $7500$

g/l) に 73℃ で 20 分間浸漬し、層間樹脂絶縁層 102 の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去してその表面を粗化し、粗化面を得た。その後、中和溶液（シブレイ社製）に浸漬してから水洗いした（図 39（d）参照）。

- さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒（アトテック社製）を付与することにより、層間絶縁材層 102 の表面およびバイアホール用開口 106 の内壁面に触媒核を付着させた。

（9）次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ 0.8 μm の無電解銅めっき膜 112 を形成した（図 40（a）参照）。

〔無電解めっき水溶液〕

10	EDTA	50 g/l
	硫酸銅	10 g/l
	HCHO	10 ml/l
	NaOH	6 g/l
	α、α′-ビピリジル	80 mg/l
15	ポリエチレングリコール（PEG）	0.1 g/l

〔無電解めっき条件〕

70℃の液温度で15分

- （10）市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜 112 に貼り付け、マスクを載置して、100 mJ/cm<sup>2</sup> で露光し、0.8%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理することにより、めっきレジスト 103 を設けた（図 40（b）参照）。

（11）ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ 13 μm の電気銅めっき膜 113 を形成した（図 40（c）参照）。

〔電解めっき水溶液〕

25	硫酸	180 g/l
	硫酸銅	80 g/l
	添加剤（アトテックスジャパン社製、カパラシドGL）	1 ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度  $1 \text{ A/dm}^2$

時間 30分

温度 室温

(12) めっきレジスト3を5% KOH水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト103下の無電解めっき膜112を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜112と電解銅めっき膜113からなる $L/S=28/28$ で厚さ $11 \mu\text{m}$ の上層導体回路105（バイアホール107を含む）を形成した。

さらに 塩化ニッケル（ $30 \text{ g/l}$ ）、次亜りん酸ナトリウム（ $10 \text{ g/l}$ ）、クエン酸ナトリウム（ $10 \text{ g/l}$ ）の水溶液（ $90^\circ\text{C}$ ）の無電解ニッケル浴に浸漬し、導体回路全面、スルーホールランド全面に厚さ $1.2 \mu\text{m}$ のニッケル被覆層111aを形成した（図40（d）参照）。

(13) 上層導体回路105およびニッケル被覆層111aを形成した基板に対し、上記（5）と同様の処理を行い、上層導体回路105の表面に厚さ $2 \mu\text{m}$ のCu-Ni-P合金の粗化層111bを形成した（図41（a）参照）。さらに、ホウフッ化スズ $0.1 \text{ mol/l}$ 、チオ尿素 $1.0 \text{ mol/l}$ 、温度 $35^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=1.2$ の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層の表面に厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のSn層（図示せず）を設けた。

(14) 上記（6）～（13）の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成し（図41（b）～図42（d）参照）、図示はしていないが、最後に開口を有するソルダーレジスト層の形成、金めっき処理等を行った後、はんだバンプを形成し、はんだバンプを有する多層プリント配線板を得た。

#### 実施例48

工程（12）を以下のように代えたほかは、実施例47と同様にして多層プリント配線板を得た。

(12) 電解銅めっきを施した後、さらに、硫酸ニッケル（ $240 \text{ g/l}$ ）、塩化ニッケル（ $45 \text{ g/l}$ ）、ホウ酸（ $30 \text{ g/l}$ ）の水溶液からなる $\text{pH}=4.5$ のめっき浴に基板を浸漬し、温度 $55 \pm 5^\circ\text{C}$ 、電流密度 $4 \text{ A/dm}^2$ の条件で、Ni板を陽極として電気ニッケルめっきを施し、厚さ $0.8 \mu\text{m}$ のニッケル被覆

層を形成した。

さらに、めっきレジスト3を5%KOH水溶液で剥離除去した後、そのめっきレジスト103下の無電解めっき膜112を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜112と電解銅めっき膜113からなるL/S=28/28で厚さ11 $\mu$ mの上層導体回路105（バイアホール107を含む）を形成した（図43（a）参照）。

なお、図43（a）に示した基板上に、新たな上層導体回路を形成したときの図を図43（b）に示す。

#### 比較例11

10 ニッケル被覆層を形成しなかったほかは、実施例47と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。

#### 実施例49

ニッケル層の代わりに厚さ1.1 $\mu$ mのスズ層を無電解めっきにより形成したほかは、実施例47と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。めっき液は、以下の組成および温度である。

クエン酸ナトリウム	0.34mol/l
EDTA	0.04mol/l
塩化スズ	0.04mol/l
酢酸ナトリウム	0.12mol/l
20 塩化チタン	0.029mol/l
液温	70~90℃

#### 実施例50

ニッケル層の代わりに、コバルト層を無電解めっきにより形成したほかは、実施例47と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。無電解めっきの条件は以下の通りである。

##### 〔無電解めっき液〕

塩化コバルト	0.60mol/l
次亜リン酸ナトリウム	0.26mol/l
酒石酸ナトリウム	0.90mol/l



塩化アンモニウム	1. 30 mol/l
pH	8~10
液温	90~100℃

## 実施例 5 1

- 5 ニッケル層の代わりに、パラジウム層を無電解めっきにより形成したほかは、実施例 4 7 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。無電解めっきの条件は以下の通りである。

## 〔無電解めっき液〕

	テトラミンパラジウムクロライド	5. 4 g/l
10	EDTA ナトリウム塩	33. 6 g/l
	アンモニア	350 g/l
	ヒドラジン	0. 3 g/l
	液温	90 ℃

## 実施例 5 2

- 15 ニッケル層の代わりに、クロム層を電解めっきにより形成したほかは、実施例 4 8 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。電解めっきの条件は以下の通りである。

## 〔電解めっき液〕

	無水クロム酸	300 g/l
20	ケイフッ化ナトリウム	15 g/l
	硫酸	0. 5 g/l
	液温	45℃

## 〔電解めっき条件〕

電流密度	20 A/dm <sup>2</sup>
------	----------------------

## 25 実施例 5 3

電解ニッケルめっきによりニッケル層を形成する代わりに、アルミニウム層をスパッタリングにより形成し、また、Cu-Ni-P合金の粗化層を形成する代わりに、銅コブめっきにより粗化層を形成したほかは、実施例 4 8 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。電解めっきの条件は以下の通りである。

## 〔アルミニウムスパッタの条件〕

スパッタリング装置 日本真空株式会社製、SV-4540

気圧 0.7 Pa

電力 200 W

5 時間 15 分

アルミニウム層の厚さ 0.4  $\mu$ m

## 〔銅コブめっきのめっき液〕

硫酸銅 20 g / l

EDTA 15 g / l

10 ピロリン酸ナトリウム 200 g / l

硝酸ナトリウム 8 g / l

アンモニア 2 g / l

オルソリン酸ナトリウム 15 g / l

## 実施例 5 4

15 ニッケル層の代わりに、亜鉛層を無電解亜鉛めっきにより形成したほかは、実施例 4 8 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。無電解めっきの条件は以下の通りである。

## 〔無電解めっき液〕

水酸化ナトリウム 100 ~ 800 g / l

20 酸化亜鉛 50 ~ 200 g / l

液温 常温  $^{\circ}$ C

## 実施例 5 5

25 ニッケル層の代わりに、鉄層を電解鉄めっきにより形成したほかは、実施例 4 8 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。無電解めっきの条件は以下の通りである。

## 〔電解めっき液〕

硫酸第一鉄 100 ~ 400 g / l

硫酸アンモニウム 50 ~ 200 g / l

## 〔電解めっき条件〕

電流密度

 $6 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 

## 実施例 5 6

電解ニッケルめっきによりニッケル層を形成する代わりに、無電解ニッケルめっきによりニッケル層を形成したほかは、実施例 4 8 と同様の方法により多層プリント配線板を製造した。無電解めっきの条件は以下の通りである。

〔無電解めっき液〕

塩化ニッケル	30 g/l
次亜りん酸ナトリウム	10 g/l
クエン酸ナトリウム	10 g/l
液温	90 °C

上記実施例および比較例で得られた配線板について、断面を光学顕微鏡で観察して、導体回路の溶解および Cu-Ni-P 粗化層の未析出を観察した。

実施例 4 7 ~ 5 6 では、導体回路の溶解はみられなかったが、比較例 1 5 では、電源層（プレーン層）の一部に溶解が見られた。

- また、実施例 4 7 ~ 5 2 および 5 4 ~ 5 6 では、Cu-Ni-P からなる針状または多孔質状の合金のめっき処理を行った際、10 ターンでもめっきの未析出はなかったが、比較例 1 5 では、3 ターンでめっきの未析出が生じた。また、実施例 5 4 の銅コブめっきでも、めっき未析出は見られなかった。

- さらに、形成可能なパターン幅 (L/S) に関し、実施例 4 8 および 5 2 ~ 5 6 では、 $15/15 \mu\text{m}$  と小さなパターン幅が形成可能であったが、比較例では、 $30/30$  と大きなパターン幅しか形成することができなかった。

## 実施例 5 7

## A. 上層の粗化面形成用樹脂組成物の調製

- ①クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製、分子量：2500）の 25% アクリル化物を 80 重量% の濃度でジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) に溶解させた樹脂液 400 重量部、感光性モノマー（東亜合成社製、アロニックス M325）60 重量部、消泡剤（サンノブコ社製 S-65）5 重量部および N-メチルピロリドン (NMP) 35 重量部を容器にとり、攪拌

混合することにより混合組成物を調製した。

- ②ポリエーテルスルフォン (PES) 80 重量部、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成社製、ポリマーボール) の平均粒径  $1.0 \mu\text{m}$  のもの 72 重量部および平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  のもの 31 重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらに NMP 257 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。
- ③イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、2E4MZ-CN) 20 重量部、光重合開始剤 (ベンゾフェノン) 20 重量部、光増感剤 (チバガイギー社製、EAB) 4 重量部および NMP 16 重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。
- そして、①、②および③で調製した混合組成物を混合することにより粗化面形成用樹脂組成物を得た。

#### B. 下層の粗化面形成用樹脂組成物の調製

- ①クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬社製、分子量: 2500) の 25% アクリル化物を 80 重量% の濃度でジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) に溶解させた樹脂液 400 重量部、感光性モノマー (東亜合成社製、アロニックス M325) 60 重量部、消泡剤 (サンノプロ社製 S-65) 5 重量部および N-メチルピロリドン (NMP) 35 重量部を容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。
- ②ポリエーテルスルフォン (PES) 80 重量部、および、エポキシ樹脂粒子 (三洋化成社製、ポリマーボール) の平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$  のもの 145 重量部を別の容器にとり、攪拌混合した後、さらに NMP 285 重量部を添加し、ビーズミルで攪拌混合し、別の混合組成物を調製した。
- ③イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、2E4MZ-CN) 20 重量部、光重合開始剤 (ベンゾフェノン) 20 重量部、光増感剤 (チバガイギー社製、EAB) 4 重量部および NMP 16 重量部をさらに別の容器にとり、攪拌混合することにより混合組成物を調製した。
- そして、①、②および③で調製した混合組成物を混合することにより無電解めっき用接着剤を得た。

#### C. 樹脂充填剤の調製

- ①ビスフェノール F 型エポキシモノマー (油化シェル社製、分子量: 310、Y

L 9 8 3 U) 1 0 0 重量部、表面にシランカップリング剤がコーティングされた平均粒径が  $1.6 \mu\text{m}$  で、最大粒子の直径が  $15 \mu\text{m}$  以下の  $\text{SiO}_2$  球状粒子 (アドテック社製、CRS 1101-CE) 170 重量部およびレベリング剤 (サンノプロ社製 ペレノール S 4) 1.5 重量部を容器にとり、攪拌混合することにより、その粘度が  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  で  $45 \sim 49 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の樹脂充填剤を調製した。

なお、硬化剤として、イミダゾール硬化剤 (四国化成社製、2E4MZ-CN) 6.5 重量部を用いた。

#### D. 多層プリント配線板の製造方法

10 (1) 厚さ  $0.6 \text{ mm}$  のガラスエポキシ樹脂または BT (ビスマレイミドトリアジン) 樹脂からなる基板 101 の両面に  $18 \mu\text{m}$  の銅箔 108 がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした (図 44 (a) 参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、無電解めっき処理を施し、パターン状にエッチングすることにより、基板 101 の両面に下層導体回路 104 とスルーホール 109 を形成した。

(2) スルーホール 109 および下層導体回路 4 を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、 $\text{NaOH}$  ( $10 \text{ g/l}$ )、 $\text{NaClO}_2$  ( $40 \text{ g/l}$ )、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  ( $16 \text{ g/l}$ ) を含む水溶液を黒化浴 (酸化浴) とする黒化处理、および、 $\text{NaOH}$  ( $19 \text{ g/l}$ )、 $\text{NaBH}_4$  ( $5 \text{ g/l}$ ) を含む水溶液を還元浴とする還元

20 処理を行い、そのスルーホール 109 を含む下層導体回路 104 の全表面に粗化面 104a、109a を形成した (図 44 (b) 参照)。

(3) 樹脂充填剤 110 を、基板の片面にロールコータを用いて塗布することにより、下層導体回路 104 間あるいはスルーホール 109 内に充填し、加熱乾燥させた後、他方の面についても同様に樹脂充填剤 110 を導体回路 104 間あるいはスルーホール 109 内に充填し、加熱乾燥させた (図 44 (c) 参照)。

(4) 上記 (3) の処理を終えた基板の片面を、#600 のベルト研磨紙 (三共理化学製) を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン 104 の表面やスルーホール 109 のランド表面に樹脂充填剤 110 が残らないように研磨し、次いで、上記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。

30 このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。

次いで、 $100^{\circ}\text{C}$ で1時間、 $120^{\circ}\text{C}$ で3時間、 $150^{\circ}\text{C}$ で1時間、 $180^{\circ}\text{C}$ で7時間の加熱処理を行って樹脂充填剤110を硬化した。

このようにして、スルーホール109や導体回路非形成部に形成された樹脂充填材110の表層部および下層導体回路104の表面を平坦化し、樹脂充填材110と下層導体回路104の側面104aとが粗化面を介して強固に密着し、またスルーホール109の内壁面109aと樹脂充填材110とが粗化面を介して強固に密着した絶縁性基板を得た（図44（d）参照）。この工程により、樹脂充填剤110の表面と下層導体回路104の表面が同一平面となる。ここで、充填した硬化樹脂のTg点は $155.6^{\circ}\text{C}$ 、線熱膨張係数は $44.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

（5）上記（4）の処理で露出した下層導体回路104およびスルーホール109のランド上面に、厚さ $2.5\mu\text{m}$ のCu-Ni-P合金からなる粗化層（凹凸層）111を形成した（図45（a）参照）。

その形成方法は以下のようなものである。即ち、硫酸銅（ $8\text{g}/\text{l}$ ）、硫酸ニッケル（ $0.6\text{g}/\text{l}$ ）、クエン酸（ $15\text{g}/\text{l}$ ）、次亜リン酸ナトリウム（ $29\text{g}/\text{l}$ ）、ホウ酸（ $31\text{g}/\text{l}$ ）、界面活性剤（日信化学工業社製、サーフィノール465）（ $0.1\text{g}/\text{l}$ ）を含む水溶液からなる $\text{pH}=9$ の無電解銅めっき浴に基板を浸漬し、浸漬1分後に、4秒あたりに1回の割合で縦および横方向に振動させて、下層導体回路およびスルーホールのランドの表面に、Cu-Ni-Pからなる針状合金の粗化層111を設けた。

（6）この粗化層111が設けられた基板を加熱装置に入れ、大気雰囲気下、 $150^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間加熱することにより、その表面に厚さが $0.1\mu\text{m}$ の酸化膜を形成した。この酸化膜の形成は、粗化層の色から判断でき、さらに蛍光X線分析装置（Rigaku社製 RIX2100）を用いることにより、その存在を確認した。但し、形成した酸化膜については図示しない。

（7）次に、基板の両面に、Bの無電解めっき用接着剤（粘度： $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）をロールコータで塗布し、水平状態で20分間放置してから、 $60^{\circ}\text{C}$ で30分の乾燥を行い、無電解めっき用接着剤層102aを形成した。

さらにこの無電解めっき用接着剤層102aの上にAの無電解めっき用接着剤（粘度： $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）をロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置

してから、60℃で30分の乾燥を行い、接着剤層102bを形成し、厚さ35μmの無電解めっき用接着剤層102を形成した(図45(b)参照)。

(8) 上記(7)で無電解めっき用接着剤層102を形成した基板101の両面に、直径85μmの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯により500mJ/cm<sup>2</sup>強度で露光した後、DMDG溶液でスプレー現像した。この後、さらに、この基板を超高圧水銀灯により3000mJ/cm<sup>2</sup>強度で露光し、100℃で1時間、150℃で5時間の加熱処理を施し、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた直径85μmのバイアホール用開口106を有する厚さ35μmの層間樹脂絶縁層2を形成した(図45(c)参照)。

(9) バイアホール用開口106を形成した基板を、800g/lのクロム酸を含む70℃の溶液に19分間浸漬し、層間樹脂絶縁層102の表面に存在するエポキシ樹脂粒子を溶解除去することにより、層間樹脂絶縁層102の表面を粗面(深さ3μm)とした(図45(d)参照)。

この際、下層導体回路104上の粗化層111の表面に形成された酸化膜はエッチングされておらず、ボイドも発生していなかった。

(10) 次に、上記処理を終えた基板を、中和溶液(シプレイ社製)に浸漬してから水洗いした。さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、層間樹脂絶縁層102の表面およびバイアホール用開口106の内壁面に触媒核を付着させた。

(11) 次に、以下の組成の無電解銅めっき水溶液中に基板を浸漬して、粗面全体に厚さ0.8μmの無電解銅めっき膜112を形成した(図46(a)参照)。このとき、めっき膜が薄いため無電解めっき膜表面には、凹凸が観察された。

[無電解めっき水溶液]

25	EDTA	50g/l
	硫酸銅	10g/l
	HCHO	8ml/l
	NaOH	10g/l
	α、α'-ピピリジル	80mg/l
30	ポリエチレングリコール(PEG)	0.1g/l

## 〔無電解めっき条件〕

70℃の液温度で30分

(12) 市販の感光性ドライフィルムを無電解銅めっき膜112に貼り付け、マスクを載置して、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、0.8%炭酸ナトリウム水溶液で現像処理することにより、めっきレジスト103を設けた(図476(b)参照)。

(13) ついで、基板を50℃の水で洗浄して脱脂し、25℃の水で水洗後、さらに硫酸で洗浄してから、以下の条件で電解銅めっきを施し、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅めっき膜113を形成した(図46(c)参照)。

## 10 〔電解めっき水溶液〕

硫酸	180 g/l
硫酸銅	80 g/l
添加剤	1 ml/l

(アトテックジャパン社製、カパラシドGL)

## 15 〔電解めっき条件〕

電流密度	1 A/dm <sup>2</sup>
時間	30 分
温度	室温

(14) めっきレジスト103を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト103下の無電解銅めっき膜112を硫酸と過酸化水素の混合液でエッチング処理して溶解除去し、無電解銅めっき膜112と電解銅めっき膜113からなる厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の導体回路(バイアホール107を含む)105を形成した。さらに、 $800\text{ g/l}$ のクロム酸を含む70℃の溶液に3分間浸漬して、導体回路非形成部分に位置する導体回路間の層間樹脂絶縁層102の表面を $1\text{ }\mu\text{m}$ エッチング処理し、その表面に残存するパラジウム触媒を除去した(図46(d)参照)。

(15) 導体回路105を形成した基板を、硫酸銅(8 g/l)、硫酸ニッケル(0.6 g/l)、クエン酸(15 g/l)、次亜リン酸ナトリウム(29 g/l)、ホウ酸(31 g/l)、界面活性剤(日信化学工業社製、サーフィノール465)(0.1 g/l)を含む水溶液からなる $\text{pH}=9$ の無電解銅めっき浴に基板を浸漬し、浸漬1分後に、4秒あたりに1回の割合で縦および横方向に振動



させて、下層導体回路およびスルーホールのランドの表面に、Cu-Ni-Pからなる針状合金の粗化層11を設けた（図47（a）参照）。このとき、形成した粗化層11をEPMA（蛍光X線分析装置）で分析したところ、Cu：98モル%、Ni：1.5モル%、P：0.5モル%の組成比であった。

- 5 （16）上記（6）～（15）の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成し、多層配線板を得た。但し、Sn置換は行わなかった（図47（b）～図48（b）参照）。

- （17）次に、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）に60重量%の濃度になるように溶解させた、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬社製）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量：4000）46.67重量部、メチルエチルケトンに溶解させた80重量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル社製、商品名：エピコート1001）6.67重量部、同じくビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル社製、商品名：エピコートE-1001-B80）6.67重量部、イミダゾール硬化剤（四国化成社製、商品名：2E4MZ-CN）1.6重量部、感光性モノマーである2官能アクリルモノマー（日本化薬社製、商品名：R604）4.5重量部、同じく多価アクリルモノマー（共栄化学社製、商品名：DPE6A）1.5重量部、アクリル酸エステル重合体からなるレベリング剤（共栄化学社製、商品名：ポリフローNo.75）0.36重量部を容器にとり、攪拌、混合して
- 10 混合組成物を調製し、この混合組成物に対して光重合開始剤としてイルガキュアI-907（チバガイギー社製）2.0重量部、光増感剤としてのDET-X-S（日本化薬社製）0.2重量部、DMDG0.6重量部を加えることにより、粘度を25℃で $1.4 \pm 0.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整したソルダーレジスト組成物を得た。なお、粘度測定は、B型粘度計（東京計器社製、DVL-B型）で60rpmの場合
- 15 場合はローターNo.4、6rpmの場合はローターNo.3によった。

- （18）次に、多層配線基板の両面に、上記ソルダーレジスト組成物を20μmの厚さで塗布し、70℃で20分間、70℃で30分間の条件で乾燥処理を行った後、ソルダーレジスト開口部のパターンが描画された厚さ5mmのフォトマスクをソルダーレジスト層に密着させて $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線で露光し、
- 20 DMTG溶液で現像処理し、200μmの直径の開口を形成した。
- 30

そして、さらに、80℃で1時間、100℃で1時間、120℃で1時間、150℃で3時間の条件でそれぞれ加熱処理を行ってソルダーレジスト層を硬化させ、開口を有し、その厚さが20 $\mu$ mのソルダーレジストパターン層114を形成した。

- 5 (19) 次に、ソルダーレジスト層114を形成した基板を、塩化ニッケル(30g/l)、次亜リン酸ナトリウム(10g/l)、クエン酸ナトリウム(10g/l)を含むpH=5の無電解ニッケルめっき液に20分間浸漬して、開口部に厚さ5 $\mu$ mのニッケルめっき層15を形成した。さらに、その基板をシアン化金カリウム(2g/l)、塩化アンモニウム(75g/l)、クエン酸ナトリウム(50g/l)、次亜リン酸ナトリウム(10g/l)を含む無電解めっき液
- 10 に93℃の条件で23秒間浸漬して、ニッケルめっき層115上に、厚さ0.03 $\mu$ mの金めっき層116を形成した。

- (20) この後、ソルダーレジスト層114の開口にはんだペーストを印刷して、200℃でリフローすることによりはんだバンプ(はんだ体)117を形成し、
- 15 はんだバンプ117を有する多層プリント配線板を製造した(図48(c)参照)。

#### 実施例58

- 上記(5)および(16)の工程において、(4)または(15)の工程を終えた基板を水洗、酸性脱脂した後、ソフトエッチングし、次いで、エッチング液を
- 20 基板の両面にスプレーで吹きつけて、下層導体回路の表面とスルーホールランド表面と内壁とをエッチングすることにより、下層導体回路の全表面に粗化面を形成したほかは、実施例57と同様にして多層プリント配線板を製造した。

- なお、エッチング液として、イミダゾール銅(II)錯体10重量部、グリコール酸7重量部、塩化カリウム5重量部およびイオン交換水78重量部を混合した
- 25 ものを使用した。

#### 比較例12

- 上記(6)および上記(6)と同様の工程において、酸化膜を形成せず、粗化層を形成した基板を、さらにホウフッ化スズ(0.1mol/l)およびチオ尿素(1.0mol/l)を含む温度が50℃で、pHが1.2のめっき浴に浸
- 30 漬してCu-Sn置換めっきを行い、粗化層の表面に0.3 $\mu$ mのSn層を形成

したほかは、実施例 57 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

#### 比較例 13

上記 (6) および上記 (6) と同様の工程において、酸化膜を形成せず、粗化面を形成した基板を、さらにホウフッ化スズ ( $0.1 \text{ mol/l}$ ) およびチオ尿素 ( $1.0 \text{ mol/l}$ ) を含む温度が  $50^\circ\text{C}$  で、 $\text{pH}$  が 1.2 のめっき浴に浸漬して Cu-Sn 置換めっきを行い、粗化面が形成された導体回路の表面に、 $0.3 \mu\text{m}$  の Sn 層を形成したほかは、実施例 58 と同様にして多層プリント配線板を製造した。

このようにして製造した実施例 57～58 および比較例 12、13 の多層プリント配線板について、 $-55^\circ\text{C}$  で 30 分保持した後、 $125^\circ\text{C}$  で 30 分保持するヒートサイクルを 1000 回繰り返すヒートサイクル試験を実施し、バイアホール部分の接続をクロスカットして顕微鏡観察することにより調べた。

その結果、実施例 57～58 に係る多層プリント配線板では、同様の条件で製造されたもの全てについて、バイアホールは下の導体回路の粗面にしっかりと接続され、剥離等は全く観察されなかったが、比較例 12、13 に係る多層プリント配線板では、一部のものにバイアホールと下の導体回路との接続部分に剥離が観察された。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように第一群の本発明の多層プリント配線板によれば、導体回路の密着強度を低下させることなく、耐ヒートサイクル特性、高周波数帯域の信号伝搬性、はんだ耐熱性に優れる多層プリント配線板を提供することができる。

また、第二群の本発明の第一の発明の多層プリント配線板は、層間樹脂絶縁層として、シクロオレフィン系樹脂を使用しているので、誘電率や誘電正接が小さく、そのために GHz 帯域の高周波信号を用いた場合にも、信号遅延や信号エラーが発生しにくく、また、剛性等の機械的特性に優れるため、導体回路同士の接続の信頼性が高く、導体回路と層間樹脂絶縁層との密着性にも優れる。

また、第二群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法は、導体回路上にシクロオレフィン系樹脂シートをラミネートすることにより層間樹脂絶

縁層を形成するので、溶剤等を用いる必要がなくなり、製造工程が簡易化され、容易に多層プリント配線板を製造することができる。

また、第三群の本発明の多層プリント配線板によれば、基板を酸等により処理する際に、導体回路の局部電池反応による導体回路の溶解を完全に阻止することができ、また、導体回路にCu-Ni-Pからなる針上合金のめっき処理を施す際に、十分にめっき析出反応を進行させることができ、粗化層を確実に形成することができる。

また、第四群の本発明の多層プリント配線板の製造方法によれば、樹脂絶縁層上に金属層を形成した後、酸洗浄を行って金属層表面の酸化膜を除去することにより、金属層から電界銅めっき膜が剥離するのを防止することができ、その結果、導体回路の信頼性を向上させることができる。また、導体回路の表面を平坦化することにより、信号伝搬の遅延を防止することができる。

また、第五群の本発明の多層プリント配線板によれば、導体回路の密着強度を低下させることなく、樹脂絶縁層を平坦化して高周波数帯域の信号伝搬性に優れた多層プリント配線板を提供することができる。

また、第六群の本発明の多層プリント配線板によれば、導体回路の密着強度を低下させることなく、導体回路を平坦化して高周波数帯域の信号伝搬性に優れた多層プリント配線板を提供することができる。また、クラックの発生を抑制して配線の信頼性を向上させることができる。さらには、配線のファイン化を実現できる。

また、第七群の本発明の第一の発明の導体回路の形成方法によれば、絶縁基板上にNiまたはAlなどの表面に不動態を形成する金属からなる第1の導体層を形成した後、上記第1の導体層上に、上記導体層上に、上記不動態を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層を形成するので、管理が容易な酸性エッチング液を用い、第1の導体層と第2の導体層とを同時に選択的エッチングを行うことができ、上記エッチングにより導体回路を形成することができる。

また、形成した導体回路は、樹脂基板等の絶縁基板との密着性に優れるとともに、導体回路の表面が平坦化されているので、高周波帯域の信号を用いた際のノ

イズを防止することができる。

また、第七群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法によれば、樹脂絶縁基板上にNiまたはAlなどの表面に不動態を形成する金属からなる第1の導体層、および、上記不動態を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層を順次形成するので、続くめっきレジストの形成、電気めっき、めっきレジストの剥離を行った後、管理の容易な酸性エッチング液を用い、めっきレジストの下に存在していた第1の導体層と第2の導体層とを同時にエッチングすることができ、このエッチングにより導体回路を形成することができる。

10 また、形成した導体回路は、層間樹脂絶縁層との密着性に優れるとともに、導体回路の表面が平坦化されているので、高周波帯域の信号を用いた際のノイズを防止することができる。

また、第八群の本発明の第一の発明の金属膜の形成方法によれば、基板上に形成されたニッケル膜とその上に形成する他の金属との密着性が大きい導体回路を形成することができ、前記ニッケル膜上の酸化膜に起因する金属層間の剥離を防止することができる。

また、第八群の本発明の第二の発明の多層プリント配線板の製造方法によれば、形成した導体回路中のニッケルめっき膜とその上に形成するCu-Ni-P合金粗化層との剥離を防止することができる。

20 また、第九群の本発明の多層プリント配線板によれば、基板を酸等により処理する際に、導体回路の局部電池反応による導体回路の溶解を完全に阻止することができ、また、導体回路にCu-Ni-Pからなる針状または多孔質状の合金等の粗化めっき処理を施す際に、十分にメッキ析出反応を進行させることができ、粗化層を確実に形成することができる。

25 また、第十群の多層プリント配線板の製造方法によれば、より簡略化された方法により、粗化面や粗化層が形成された導体回路に保護膜を形成することができ、バイヤホールの接続信頼性が確保された多層プリント配線板を製造することができる。

## 請求の範囲

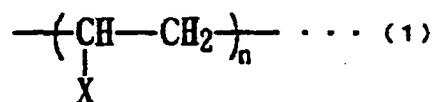
1. 基板上に樹脂絶縁層が設けられ、その樹脂絶縁層上に導体回路が形成された多層プリント配線板において、

5 前記樹脂絶縁層は、ポリオレフィン系樹脂からなることを特徴とする多層プリント配線板。

2. 前記ポリオレフィン系樹脂は、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または熱可塑型ポリオレフィン樹脂であることを特徴とする請求の範囲1に記載の多層プリント  
10 配線板。

3. 前記熱可塑型ポリオレフィン樹脂は、融点が200℃以上であることを特徴とする請求の範囲2に記載の多層プリント配線板。

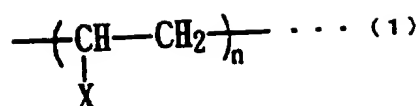
15 4. 前記ポリオレフィン系樹脂は、下記構造式(1)で示される1種の繰り返し単位からなる樹脂、または前記繰り返し単位のうちの異なる2種以上が互いに共重合した樹脂であることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれか1に記載の多層プリント配線板



但し、nは、1～10000

Xは、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、  
C2～C3の不飽和炭化水素、  
オキシド基またはラクトン基である。

20 5. 前記ポリオレフィン系樹脂は、下記構造式(1)で示される繰り返し単位を有し、その分子主鎖には、二重結合、オキシド構造、ラクトン構造、モノまたはポリシクロペンタジエン構造を有する樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1に記載の多層プリント配線板。



但し、 $n$ は、1～10000

$X$ は、水素、アルキル基、フェニル基、水酸基、  
C2～C3の不飽和炭化水素、  
オキシド基またはラクトン基である。

6. 前記ポリオレフィン系樹脂は、請求の範囲4もしくは5から選ばれる異なる2種以上のポリオレフィン系樹脂の混合樹脂、請求の範囲4もしくは5から選ばれる異なる2種以上のポリオレフィン系樹脂が互いに架橋した樹脂、または、請求の範囲4もしくは5から選ばれるポリオレフィン系樹脂と熱硬化性樹脂との混合樹脂である多層プリント配線板。
7. 前記導体回路は、長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層を介して樹脂絶縁層上に設けられてなる、請求の範囲1～6のいずれか1に記載の多層プリント配線板。
8. 前記金属層は、平坦な樹脂絶縁層上に設けられてなる、請求の範囲1～6のいずれか1に記載の多層プリント配線板。
9. 前記樹脂絶縁層は、その表面がプラズマ処理またはコロナ放電処理されてなる請求の範囲1～8のいずれか1に記載の多層プリント配線板。
10. 前記基板は、その内部または表面に導体回路が形成されてなる請求の範囲1～9のいずれか1に記載の多層プリント配線板。
11. 基板上に導体回路と樹脂絶縁層とが順次形成され、これら導体回路がバイアホールを介して接続されてなる多層プリント配線板において、  
前記樹脂絶縁層は、シクロオレフィン系樹脂からなることを特徴とする多層プリント配線板。

リント配線板。

12. 前記樹脂絶縁層の1GHzにおける誘電率は、3.0以下であり、誘電正接は、0.01以下である請求の範囲11に記載の多層プリント配線板。

5

13. 前記シクロオレフィン系樹脂は、2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンまたはこれらの誘導体からなる単量体の単独重合体または共重合体である請求の範囲11または12に記載の多層プリント配線板。

10 14. 前記シクロオレフィン系樹脂は、熱硬化性シクロオレフィン系樹脂である請求の範囲11～13のいずれか1に記載の多層プリント配線板。

15. 基板上に導体回路と樹脂絶縁層とが順次形成され、これら導体回路がバイアホールを介して接続されてなる多層プリント配線板の製造方法において、

15 基板上に形成された導体回路上に、シクロオレフィン系樹脂からなるフィルムを真空下または減圧下で圧着ラミネートすることにより、層間樹脂絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

16. 基板上に形成された導体回路上に、シクロオレフィン系樹脂から層間樹脂絶縁層を形成した後、前記層間樹脂絶縁層にレーザ光を照射することによりバイアホール用開口を形成する請求の範囲15に記載の多層プリント配線板の製造方法。

17. 下層導体回路が設けられた基板上に、層間樹脂絶縁層と上層導体回路とが順次積層形成され多層化された多層プリント配線板であって、

25 少なくとも前記下層導体回路の表面には、ニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層が形成され、その金属層上にCu-Ni-Pからなる粗化層が形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板。



18. 前記層間樹脂絶縁層には、バイアホールが設けられ、そのバイアホールは、前記ニッケル、コバルト、スズ、および貴金属から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層および前記粗化層を介して、基板上に形成された前記下層導体回路と電氣的に接続されている請求の範囲17に記載の多層プリント配線板。

19. 前記粗化層には、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層もしくは貴金属層が、被覆形成されてなる請求の範囲17に記載の多層プリント配線板。

10

20. 前記バイアホールはめっき膜で充填されてなる請求の範囲17に記載の多層プリント配線板。

21. 樹脂基板上に、樹脂絶縁層と導体回路とを形成する多層プリント配線板の製造方法であって、

前記樹脂絶縁層の表面上に、長周期型の周期律表の第4A族～第1B族の範囲に属する第4周期～第7周期の金属元素、AlおよびSnから選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層を設けた後、前記金属層表面を酸で洗浄し、次いで、前記金属層上に導体回路を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

20

22. 前記長周期型の周期律表の第4A族～第1B族の範囲に属する第4周期～第7周期の金属元素、AlおよびSnから選ばれる少なくとも1種の金属は、Ni、Cr、Mo、Ti、W、Cu、Al、Sn、Pt、PdおよびAuから選ばれる少なくとも1種の金属である請求の範囲21に記載の多層プリント配線板の製造方法。

25

23. 前記樹脂絶縁層は、その表面が平坦である請求の範囲21に記載の多層プリント配線板の製造方法。

24. 前記酸は、塩酸、硫酸、酢酸、リン酸から選ばれる少なくとも1種の酸または混酸である請求の範囲21に記載の多層プリント配線板の製造方法。

- 5 25. 樹脂基板の両面に樹脂絶縁層が設けられ、その樹脂絶縁層上に導体回路が形成されている構造を有する多層プリント配線板であって、

前記導体回路は、前記樹脂絶縁層の表面に長周期型の周期律表の第4A族から第IB族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層を介して形成されていること  
10 を特徴とする多層プリント配線板。

26. 前記金属層は、Al、Fe、W、Mo、Sn、Ni、Co、Cr、Tiおよび貴金属から選ばれるいずれか少なくとも1種の金属を含む層であることを特徴とする請求の範囲25に記載の多層プリント配線板。

15

27. 前記樹脂絶縁層は、その表面が平坦であることを特徴とする請求の範囲25に記載の多層プリント配線板。

28. 前記樹脂絶縁層は、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または熱可塑型ポリオレフィン樹脂からなることを特徴とする請求の範囲25に記載の多層プリント配線板。  
20

29. 前記樹脂絶縁層は、その表面がプラズマ処理またはコロナ放電処理されていることを特徴とする請求の範囲25に記載の多層プリント配線板。

25

30. 前記導体回路の表面には、長周期型の周期律表の第4A族から第IB族で第4～第7周期の金属（ただし、Cuを除く）、AlおよびSnから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層が設けられ、その金属層上に層間樹脂絶縁層またはソルダーレジスト層が形成されていることを特徴とする請求の範囲2

5 に記載の多層プリント配線板。

3 1. 前記樹脂絶縁層の表面に形成された金属層上には、さらにCu層が形成され、そしてそのCu層上に導体回路が形成されていることを特徴とする請求の範

5 図25に記載の多層プリント配線板。

3 2. 上記金属層の厚さは、0.01~0.2  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲25に記載の多層プリント配線板。

10 3 3. 樹脂基板の両面に、スルーホールを介して互いに接続された下層導体回路が形成され、それらの下層導体回路上にはそれぞれ層間樹脂絶縁層が設けられ、さらにその層間樹脂絶縁層上には、それぞれ上層導体回路が形成された構造を有する多層プリント配線板において、

前記下層導体回路は、その表面の少なくとも一部に、長周期型の周期律表の第  
15 4A族から第1B族で第4~第7周期の金属(ただし、Cuを除く)、AlおよびSnのうちから選ばれる1種以上の金属によって構成される金属層を介して形成されていることを特徴とする多層プリント配線板。

3 4. 前記金属層は、Al、Fe、W、Mo、Sn、Ni、Co、Cr、Tiおよび貴金属から選ばれるいずれか少なくとも1種の金属にて構成されていることを特徴とする請求の範囲33に記載の多層プリント配線板。  
20

3 5. 前記樹脂絶縁層は、熱硬化型ポリオレフィン樹脂または熱可塑型ポリオレフィン樹脂のいずれかにて構成されていることを特徴とする請求の範囲33に記載の多層プリント配線板。  
25

3 6. 前記層間樹脂絶縁層は、その表面は平均粗さRaが1  $\mu\text{m}$ 以下の平坦面であることを特徴とする請求の範囲33に記載の多層プリント配線板。

37. 樹脂基板の両面にそれぞれ導体層を形成し、それぞれの導体層上には、配線すべきパターンに応じためっきレジストを設けたのち、非めっきレジスト部分にめっき膜を形成し、その後前記めっきレジストを除去するとともに、該めっきレジスト下の導体層をエッチング処理によって除去して下層導体回路を形成し、  
5   そしてその下層導体回路上に形成した層間樹脂層を介して上層導体回路を形成することにより、多層プリント配線板を製造する方法において、

前記非めっきレジスト部分にめっき膜を形成してから、そのメッキ膜表面の少なくとも一部に、長周期型の周期律表の第4A族から第1B族で第4～第7周期の金属（ただしCuを除く）、Al、およびSnのうちから選ばれる1種以上の  
10   金属にて構成される金属層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

38. 少なくとも下記①～③の工程、即ち、

①表面に不動態膜を形成する金属からなる第1の導体層を絶縁基板上に形成する  
15   工程、

②前記第1の導体層上に、前記表面に不動態膜を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層を形成する工程、

③酸性エッチング液を用いて選択的エッチングを行うことにより、導体回路非形成領域の第1の導体層と第2の導体層とを同時にエッチングする工程、

20   を含むことを特徴とする導体回路の形成方法。

39. 前記表面に不動態膜を形成する金属は、Ni、Co、Cr、Ti、Nb、Ta、Alから選ばれる少なくとも1種である請求の範囲38に記載の導体回路の形成方法。

25

40. 前記表面に不動態膜を形成する金属はNiであり、Niよりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層は、Cu、SnおよびPbから選ばれる少なくとも1種の金属からなる請求の範囲38に記載の導体回路の形成方法。

4 1. 前記表面に不動態膜を形成する金属はA 1であり、A 1よりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層は、Cu、Sn、PbおよびFeから選ばれる少なくとも1種の金属からなる請求の範囲3 8に記載の導体回路の形成方法。

- 5 4 2. 前記酸性エッチング液は、硫酸水溶液、塩酸水溶液または硫酸一過酸化水素混合水溶液である請求の範囲3 8、3 9、4 0または4 1に記載の導体回路の形成方法。

- 10 4 3. 絶縁基板上に、樹脂絶縁層と導体回路とを形成する多層プリント配線板の製造方法であって、少なくとも下記①～⑤の工程、即ち、

①表面に不動態膜を形成する金属からなる第1の導体層を樹脂絶縁層上に形成する工程、

②前記第1の導体層上に、表面に不動態膜を形成する金属よりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層を形成する工程、

- 15 ③前記第2の導体層上にめっきレジストを形成する工程、

④めっきレジストが形成された前記第2の導体層上に、電気めっきにより第3の導体層を形成する工程、

⑤めっきレジストを剥離した後、酸性エッチング液を用い、めっきレジストの下に存在していた第1の導体層と第2の導体層とを同時にエッチングする工程

- 20 を含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

4 4. 前記表面に不動態膜を形成する金属は、Ni、Co、Cr、Ti、Nb、Ta、Alから選ばれる少なくとも1種である請求の範囲4 3に記載の多層プリント配線板の製造方法。

25

4 5. 前記表面に不動態膜を形成する金属はNiであり、前記Niよりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層は、Cu、SnおよびPbから選ばれる少なくとも1種の金属からなる請求の範囲4 3に記載の多層プリント配線板の製造方法。

46. 前記表面に不動態膜を形成する金属はAlであり、前記Alよりもイオン化傾向が小さい金属からなる第2の導体層は、Cu、Sn、PbおよびFeから選ばれる少なくとも1種の金属からなる請求の範囲43に記載の多層プリント配線板の製造方法。

47. 前記酸性エッチング液は、硫酸水溶液、塩酸水溶液または硫酸一過酸化水素混合水溶液である請求の範囲43、44、45または46に記載の多層プリント配線板の製造方法。

10

48. ニッケル膜上に存在する酸化膜を、2.0～10.0モル/lの濃度を有する還元性酸の水溶液により除去した後、前記ニッケル膜の表面に他の金属膜を形成することを特徴とする金属膜の形成方法。

- 15 49. 前記還元性酸の水溶液は、塩酸またはフッ酸である請求の範囲48に記載の金属膜の形成方法。

50. 前記還元性酸の水溶液の濃度は、4.0～8.0モル/lである請求の範囲48または49に記載の金属膜の形成方法。

20

51. ①下層導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層を設け、該層間樹脂絶縁層にビアホール用開口を設ける工程、②前記層間樹脂絶縁層上に金属膜を形成する工程、③前記金属膜上にめっきレジストを形成する工程、④電気めっきを施した後、ニッケル膜を形成して前記めっきレジストの間に電気めっき膜およびニッケル膜を形成する工程、⑤前記めっきレジストを除去した後、前記めっきレジストの下に存在していた前記金属膜をエッチング除去して上層導体回路およびビアホールを形成する工程、および、⑥前記上層導体回路上にCu-Ni-P合金からなる粗化層を形成する工程を含む多層プリント配線板の製造方法であって、

前記⑤の工程を終了した後、前記ニッケル膜上に存在する酸化膜を、2.0～10.0モル/lの濃度を有する還元性酸の水溶液により除去することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

- 5 52. 前記還元性酸の水溶液は、塩酸またはフッ酸である請求の範囲51に記載の多層プリント配線板の製造方法。

53. 前記還元性酸の水溶液の濃度は、4.0～8.0モル/lである請求の範囲51または52記載の多層プリント配線板の製造方法。

10

54. 下層導体回路が設けられた基板上に、層間樹脂絶縁層と上層導体回路とが順次積層形成され多層化された多層プリント配線板であって、

- 15 少なくとも前記下層導体回路の表面には、イオン化傾向がスズと同じかそれより大きく、アルミニウムと同じかそれより小さい金属および貴金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属層が形成され、その金属層上に粗化層が形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板。

- 20 55. 前記イオン化傾向がスズと同じかそれより大きく、アルミニウムと同じかそれより小さい金属および貴金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属は、アルミニウム、クロム、鉄、亜鉛、ニッケル、コバルト、スズおよび貴金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属である請求の範囲54に記載の多層プリント配線板。

- 25 56. 前記粗化層は、Cu-Ni-P合金からなるものである請求の範囲54に記載の多層プリント配線板。

57. 前記層間樹脂絶縁層には、バイアホールが設けられ、そのバイアホールは、前記イオン化傾向がスズと同じかそれより大きく、アルミニウムと同じかそれより小さい金属および貴金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属からなる金属

層および前記粗化層を介して、基板上に形成された前記下層導体回路と電氣的に接続されている請求の範囲 5 4 に記載の多層プリント配線板。

5 5 8. 前記粗化層には、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を 1 種以上含む金属層もしくは貴金属層が、被覆形成されてなる請求の範囲 5 4 に記載の多層プリント配線板。

5 5 9. 前記バイアホールは、めっき膜で充填されてなる請求の範囲 5 4 に記載の多層プリント配線板。

10

6 0. 導体回路を形成した後粗化处理を施して導体回路上に粗化面を形成し、前記粗化面を有する導体回路を層間樹脂絶縁層により被覆した後バイアホール用開口を形成する工程を繰り返すことにより

15 絶縁性基板上に層間樹脂絶縁層を挟んだ複数層からなる導体回路を形成する多層プリント配線板の製造方法において、導体回路上に粗化面を形成した後、酸化処理を施すことにより、前記粗化面の表面全体に酸化膜を形成し、その後、層間樹脂絶縁層を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

20 6 1. 前記導体回路上に粗化面を形成した後、大気雰囲気下、80～200℃で10分～3時間加熱することにより酸化処理を施し、前記粗化面の表面全体に酸化膜を形成する請求の範囲 6 0 に記載の多層プリント配線板の製造方法。

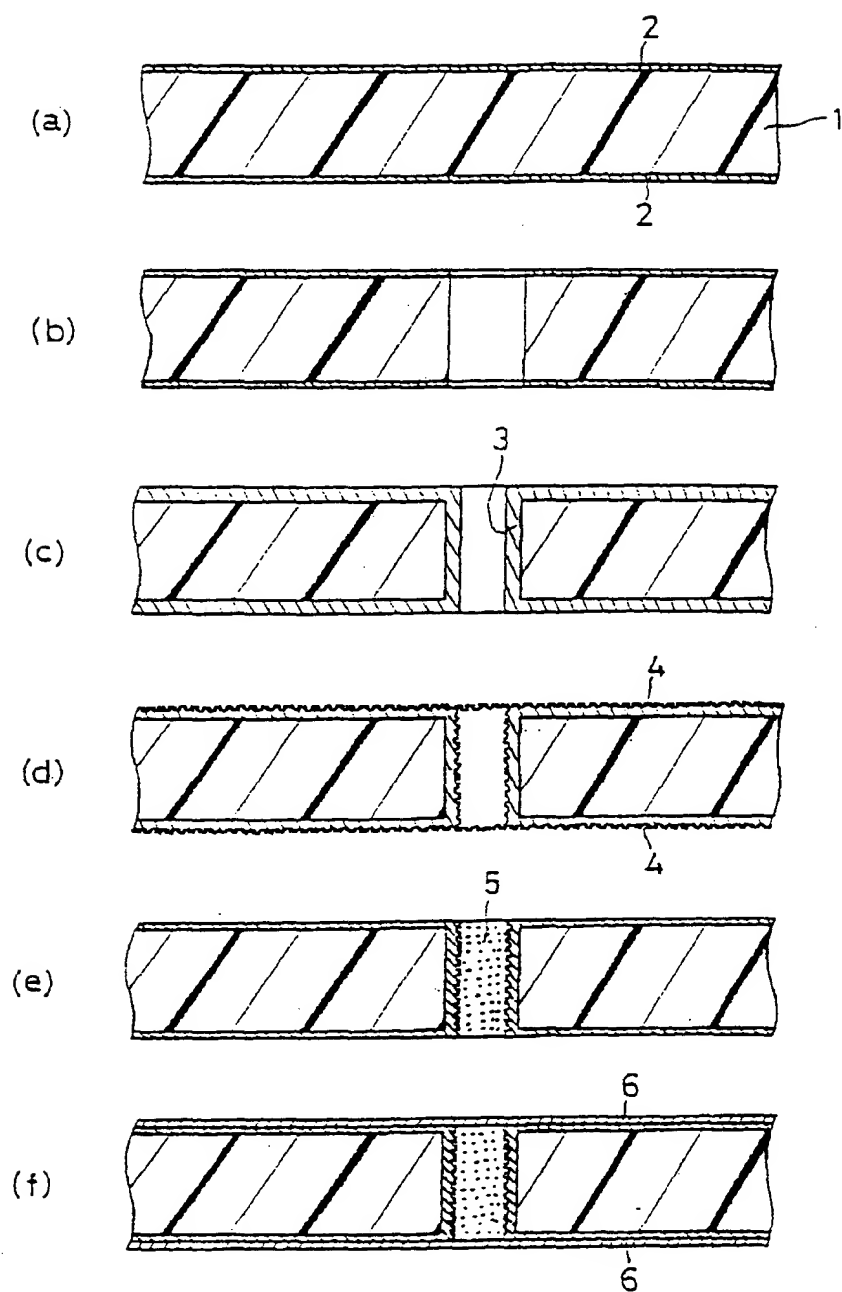
25 6 2. その表面が粗化面により構成される導体回路が形成された基板上に層間樹脂絶縁層が形成され、前記層間樹脂絶縁層にバイアホール用開口が形成され、さらに、前記バイアホール用開口に導電体が形成されてバイアホールを構成してなる多層プリント配線板において、

前記粗化面により構成される導体回路表面全体に、酸化膜からなる被覆層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板。



63. 前記酸化膜からなる被覆層の厚さは、 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である請求の範囲62に記載の多層プリント配線板。

☒ 1



2

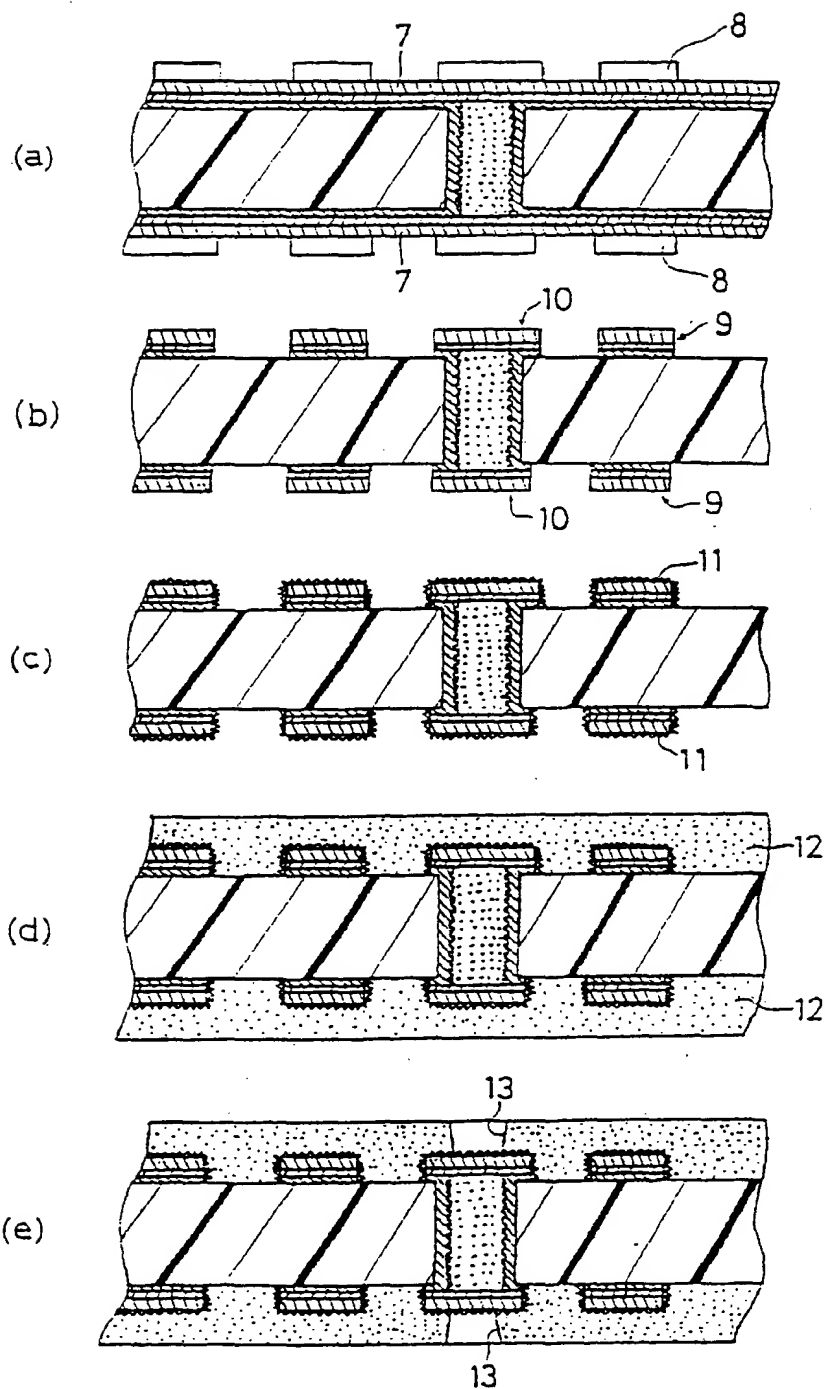


図3

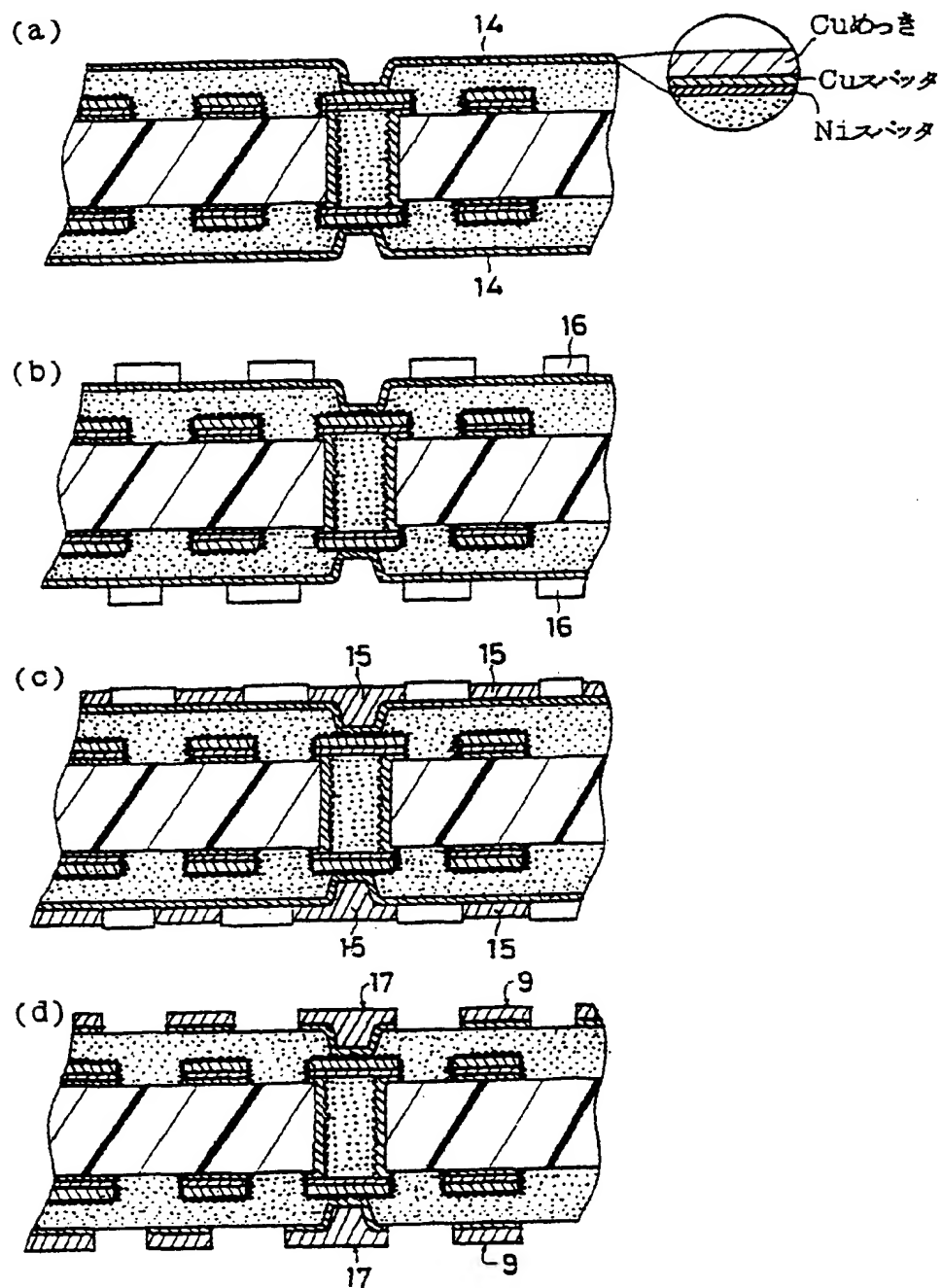
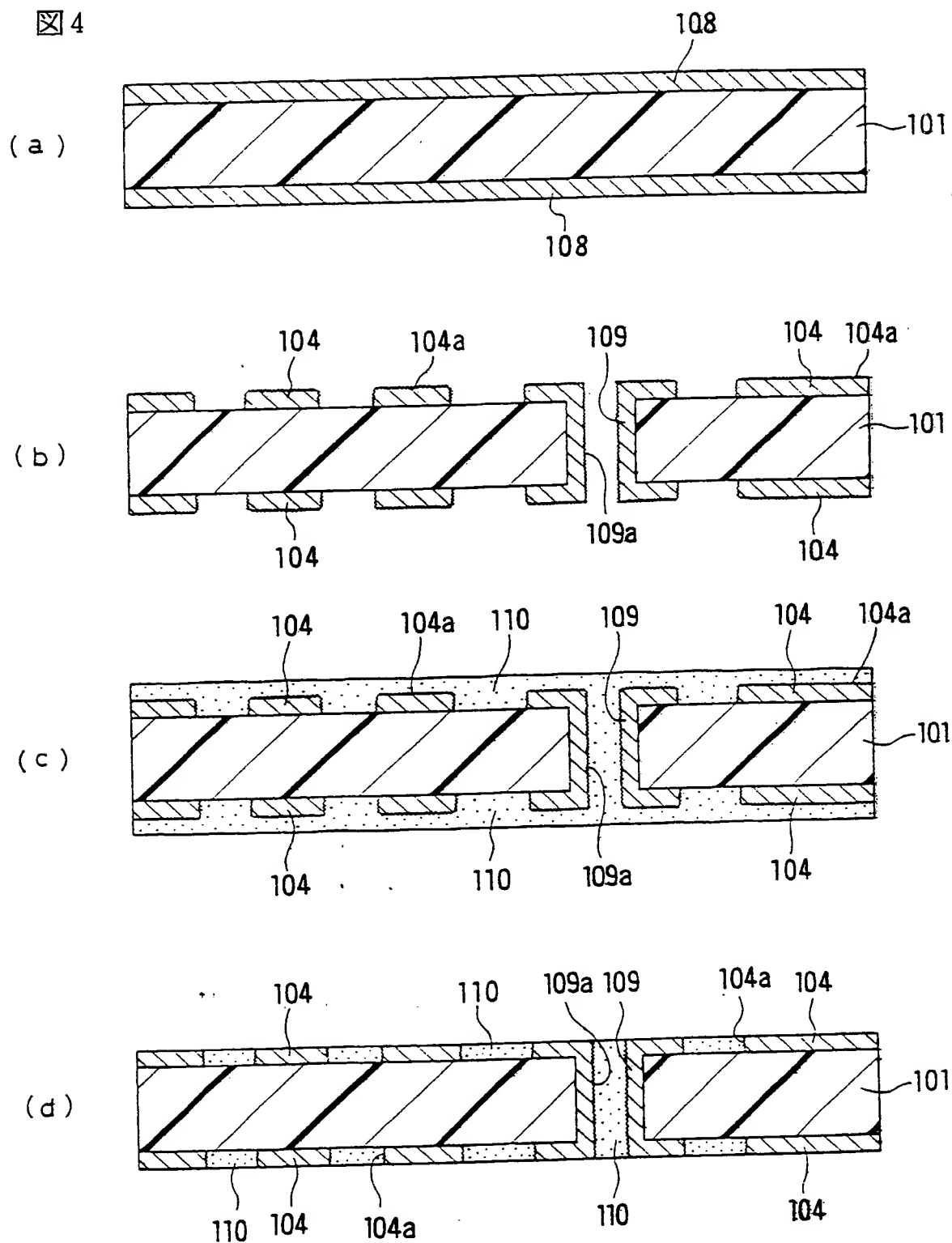
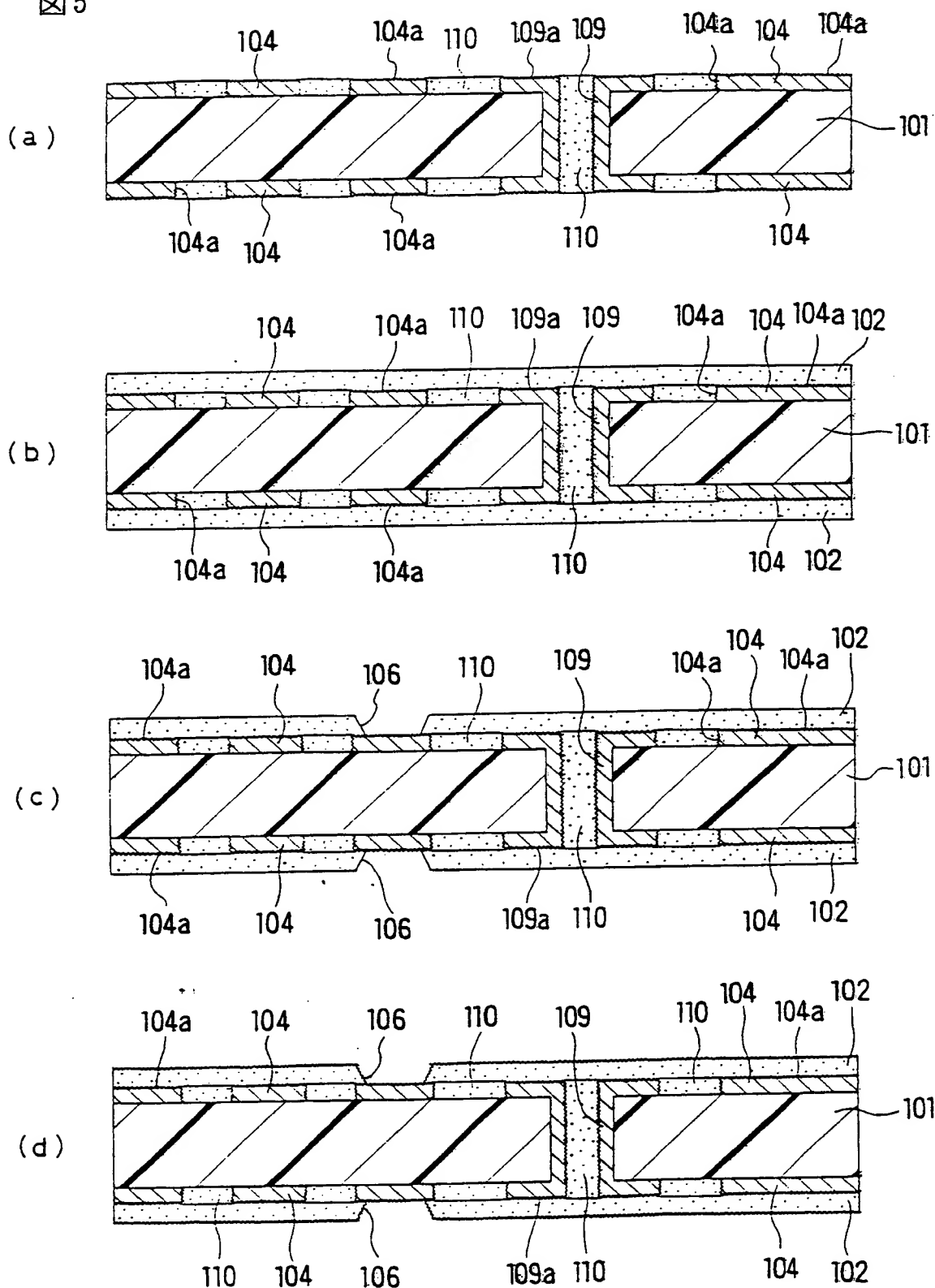


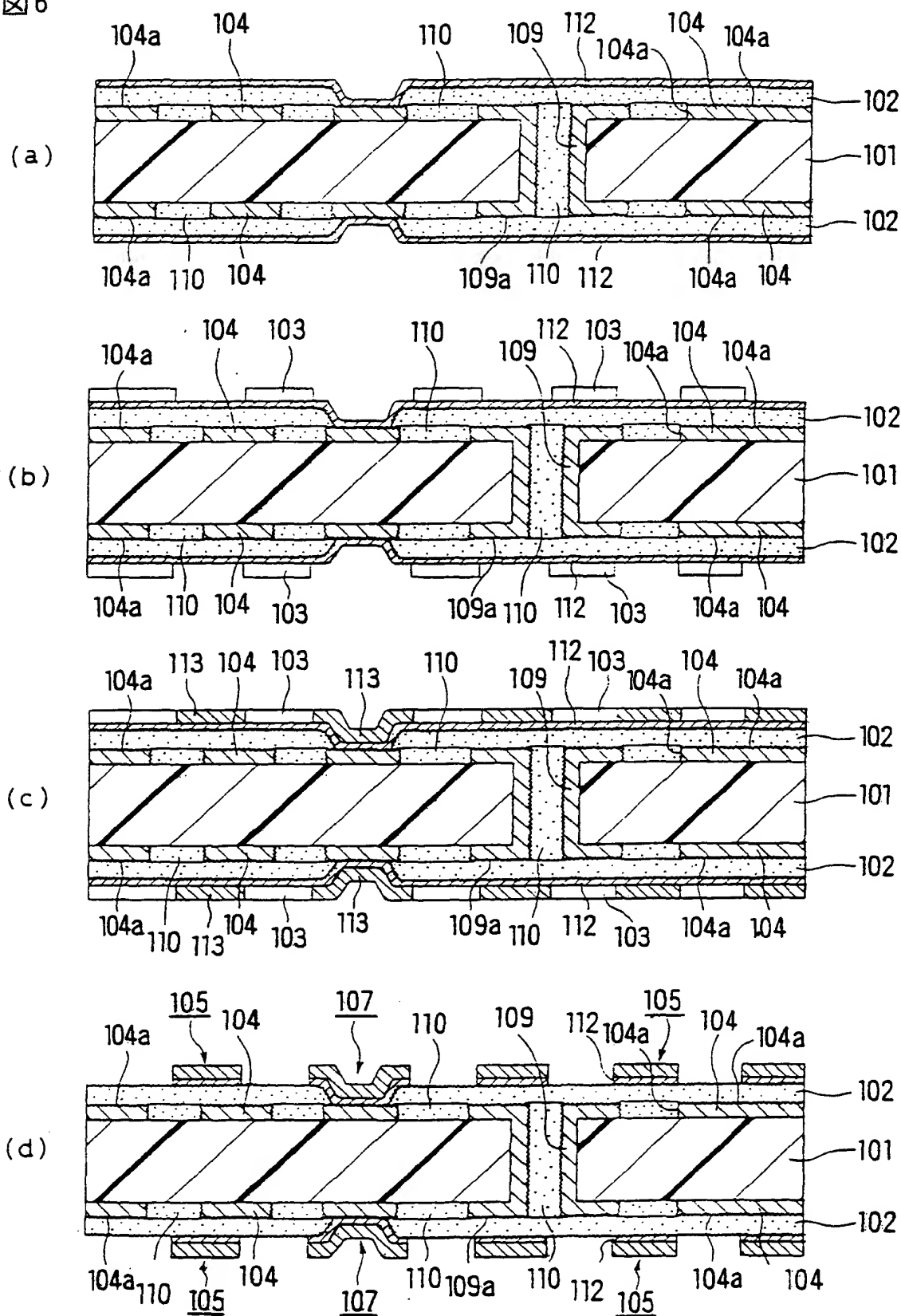
図 4



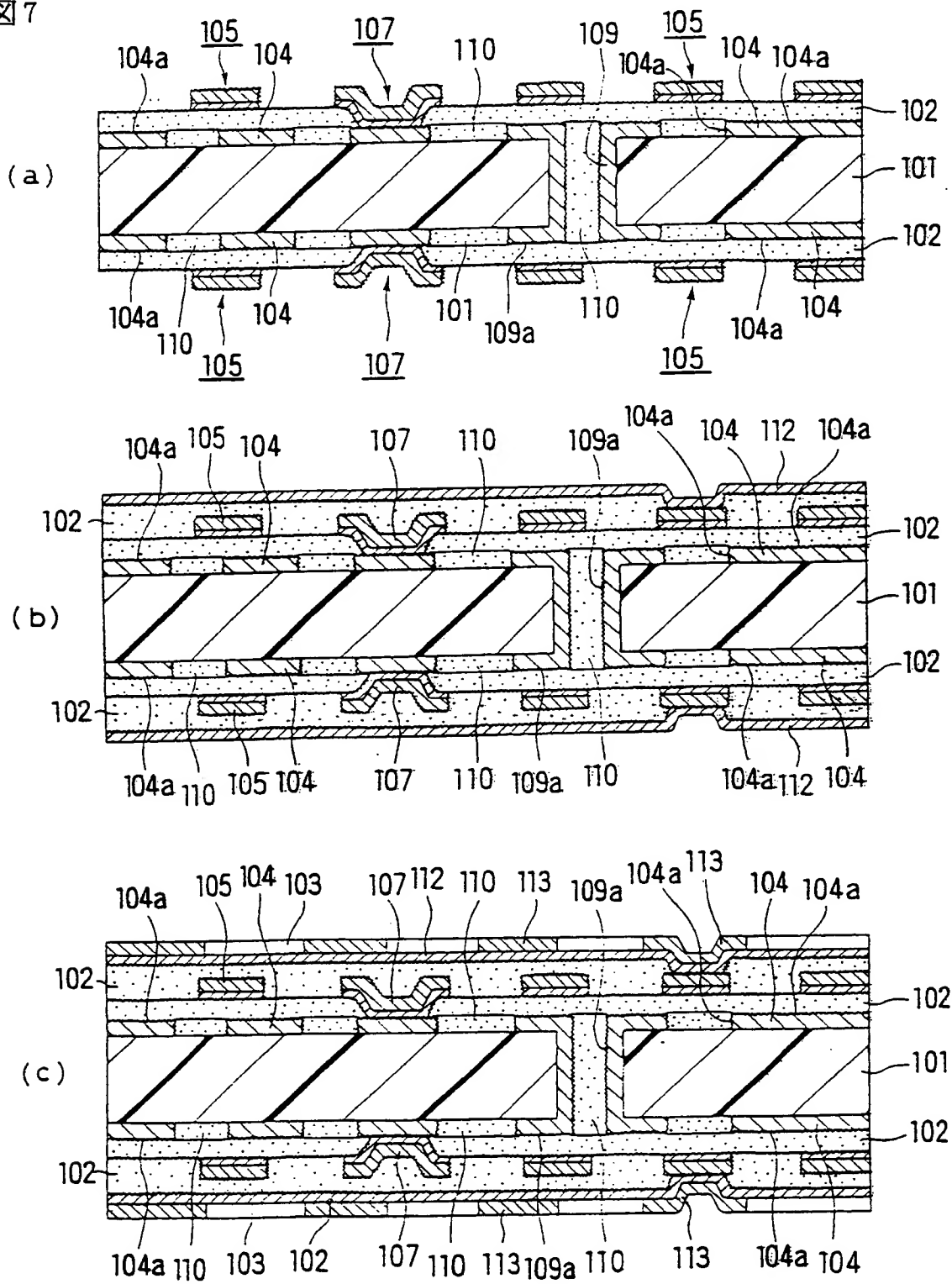
5



6

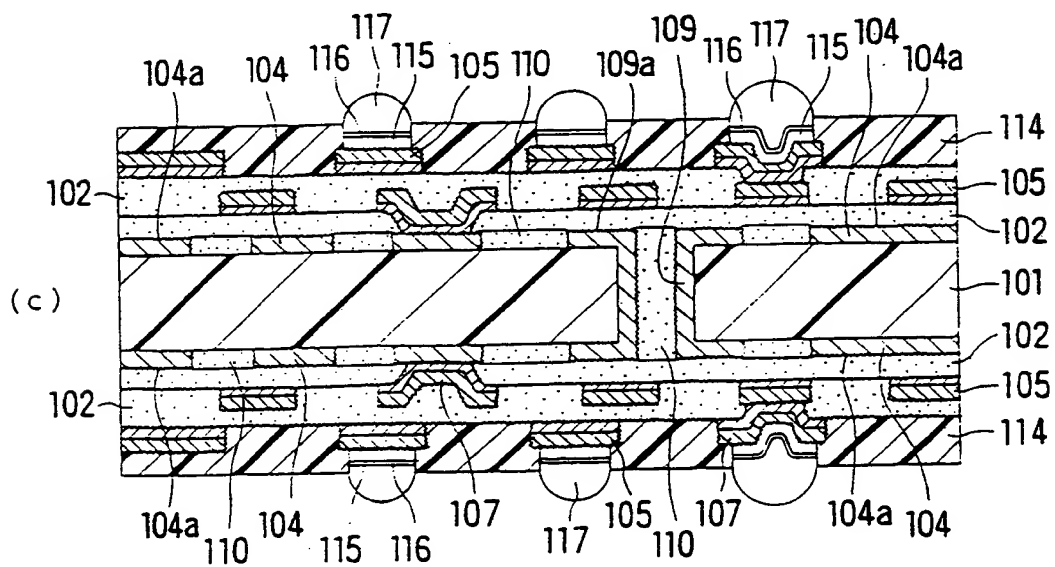
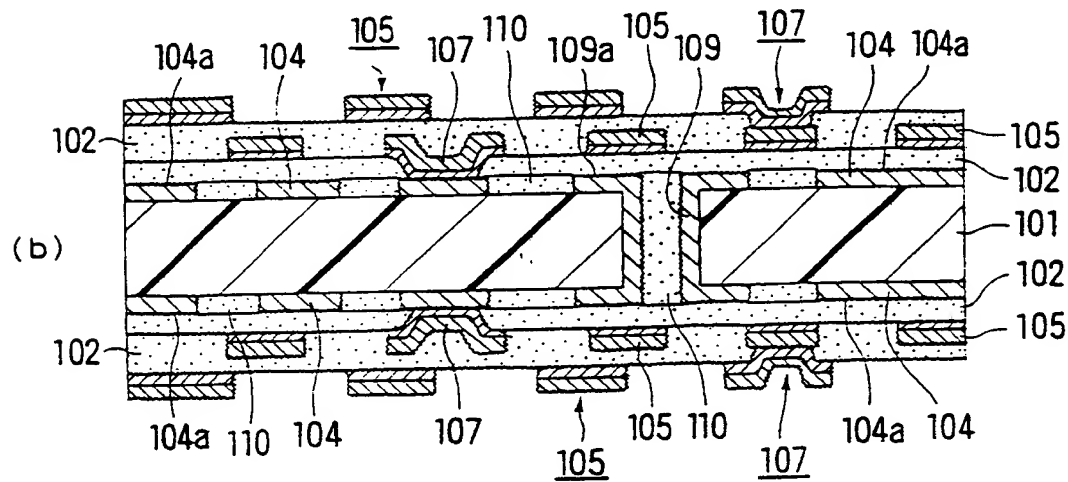
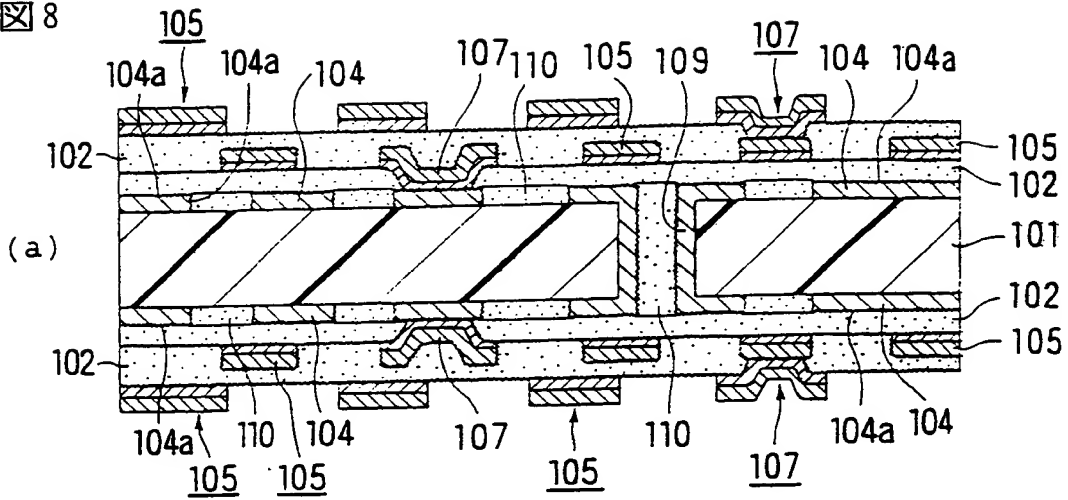


7

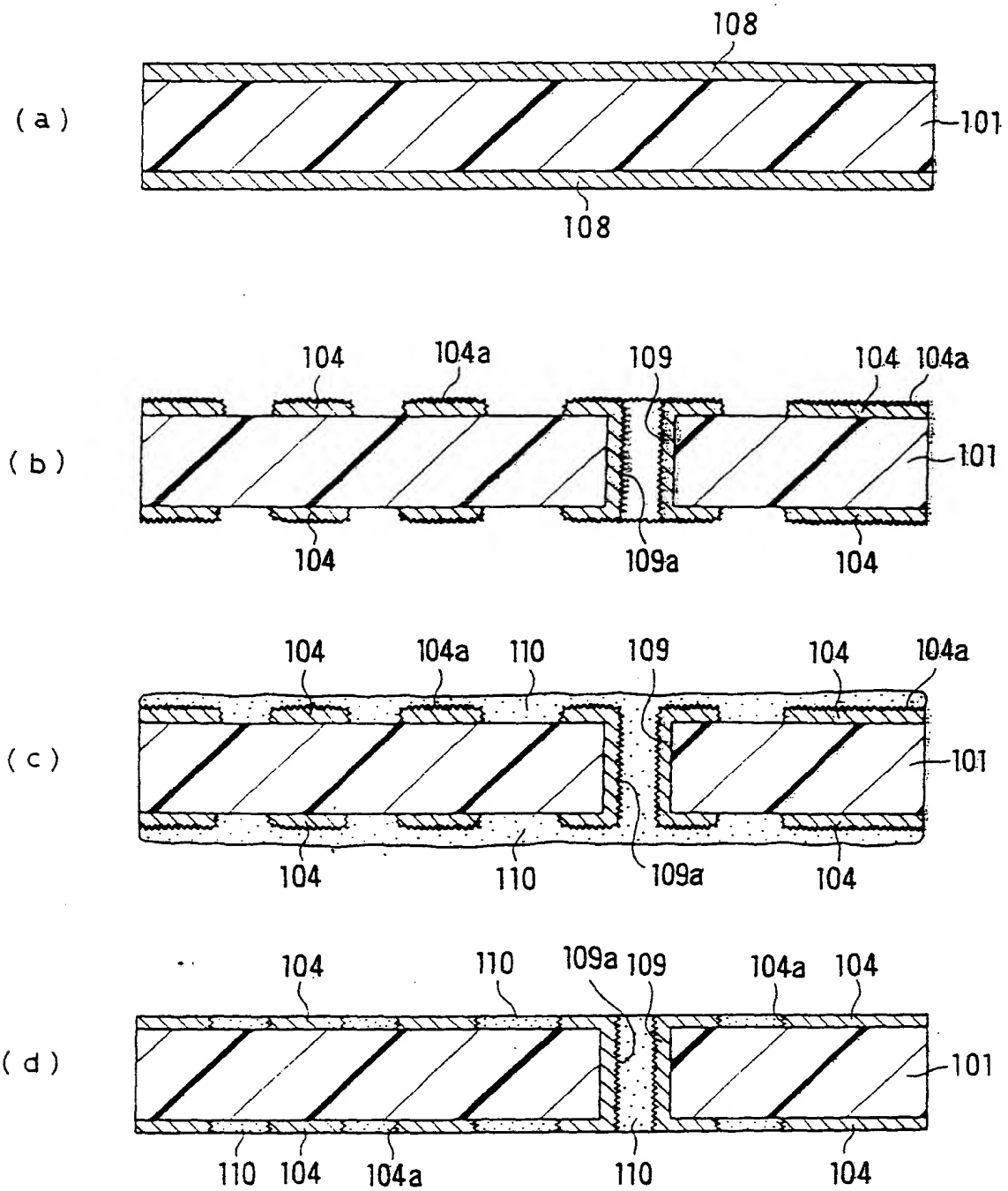




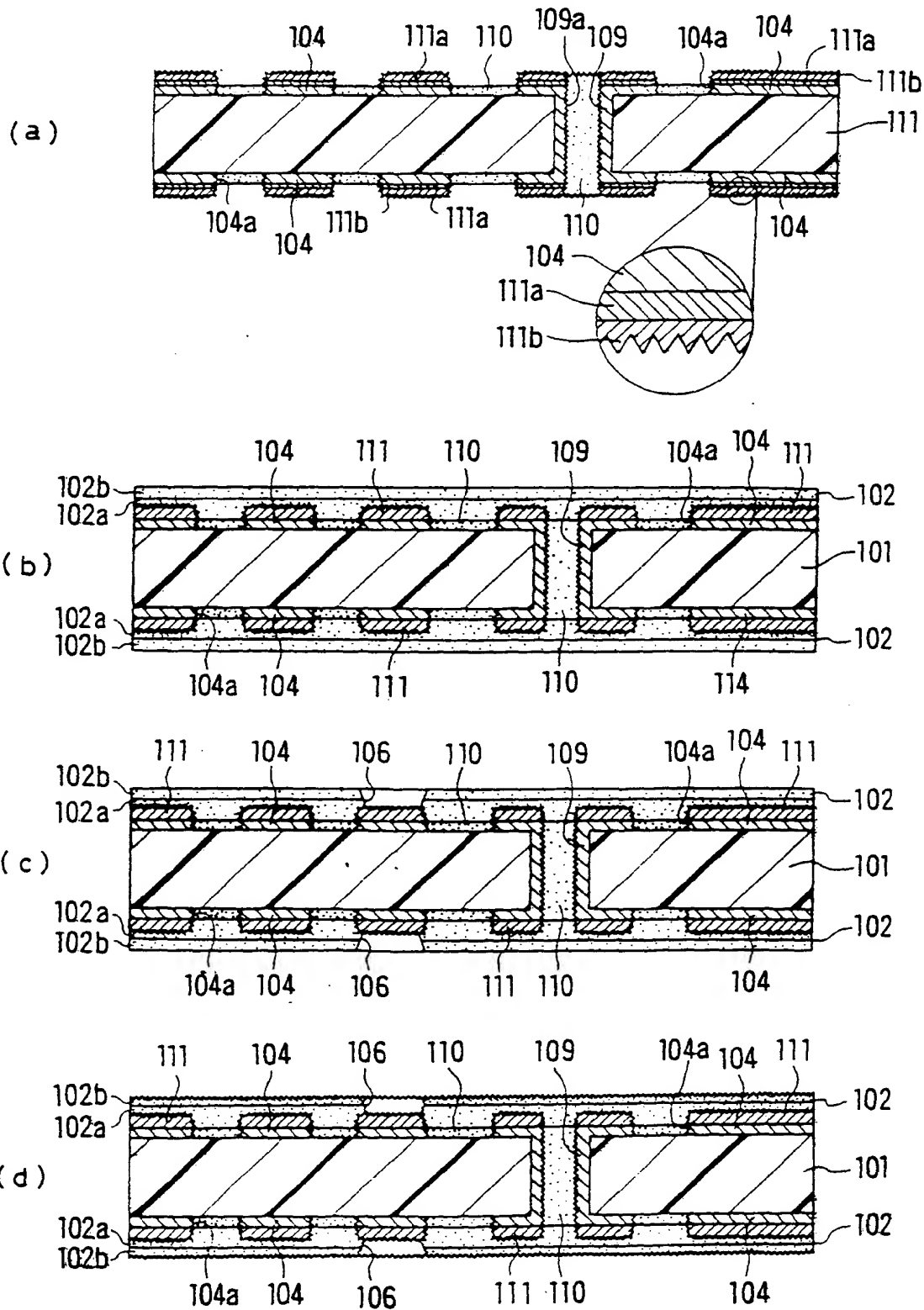
8



9



10



11

